EPS
ANN 13 (2)

DR. 2 Nº 714

Digitized by the Internet Archive
in 2019 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s3id13208100

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLI.

DE L'IMPRIMERIE DE C. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Mémoire *sur l'électro-chimie et l'emploi de l'électricité pour opérer des combinaisons.*

Par M. Becquerel.

(Lu à l'Académie des Sciences le 23 février 1829.)

INTRODUCTION.

L'enveloppe de notre globe, depuis sa surface jusqu'à la plus grande profondeur où l'homme soit parvenu, se compose de quatre formations distinctes. Chacune d'elles a été étudiée séparément sous le rapport des minéraux et des débris d'êtres organiques qu'elle renferme. L'ensemble des faits observés constitue la géognosie.

Les substances minérales renfermées dans les grandes masses ont cristallisé au moment même où celles-ci étaient en liquéfaction; elles sont par conséquent d'une époque contemporaine, et l'on ne peut rien savoir sur les causes qui les ont produites; mais ces mêmes substances ont pu être remaniées par les eaux, puis déposées dans des cavités, des filons, à côté de métaux qui

ont dû exercer sur elles des actions quelconques, d'où sont résultés de nouveaux composés. Le physicien peut donc ajouter des notions importantes à l'histoire de la terre, en cherchant à découvrir les forces en vertu desquelles ces changemens se sont opérés.

On sait que les eaux contiennent ordinairement des substances relatives aux terrains qu'elles traversent. Dans les terrains calcaires, ce sont le carbonate et le sulfate de chaux; dans les grands lacs, le carbonate et le muriate de soude. Les eaux minérales renferment ordinairement les sulfates de soude et de magnésie; les nitrates de potasse, de chaux, de magnésie, se forment dans les vieux murs et près des habitations. Le nitrate de soude existe en Amérique, en couches minces d'une grande étendue. L'acide borique et le borate de soude se trouvent dans certains lacs. L'intérieur des mines se charge toujours de sels dépendans de leur nature. En général, ce sont les sulfates de zinc, de nickel, de cobalt, de fer et de cuivre qui proviennent de la décomposition de leurs sulfures respectifs; on y rencontre aussi les sulfates de magnésie, d'alumine et de manganèse.

Dans les terrains volcaniques, le soufre y donne naissance à des sulfates; l'acide hydrochlorique à des chlorures de cuivre, de fer, de soude et de potasse, qui par leur réaction sur les laves provoquent la formation de certaines substances.

Il est à croire que ce ne sont pas les seuls composés qui se forment journellement; car on trouve, dans les filons, des substances qui y ont été déposées à une époque postérieure à la consolidation des masses, et qui, se trouvant en contact avec des dissolutions salines,

doivent éprouver des actions électriques propres à amener leur décomposition. Au surplus, quelle que soit l'origine de la plupart de ces substances, si je parviens à prouver qu'on peut arriver à en former de semblables par l'emploi seul de forces électriques très-faibles, si faciles à produire dans l'état actuel de la science, j'aurai rendu probable la supposition que les autres peuvent avoir eu une origine semblable, surtout si la méthode employée découle d'un principe général; cette méthode repose sur les effets électriques qui se manifestent dans l'action chimique des métaux en contact avec les dissolutions salines, et dans celle des dissolutions entre elles. Cet examen renferme probablement la clef des phénomènes dont nous sommes journellement témoins dans les trois règnes de la nature.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie, est divisé en deux parties; la première comprend les effets électro-chimiques produits principalement dans le contact des dissolutions entre elles et dans celui de ces dernières avec les métaux; et la seconde, les applications qu'on peut en faire à la combinaison des corps.

CHAPITRE PREMIER.

Des actions électro-chimiques et de leur influence sur un élément voltaïque.

§ Ier. *Des diverses théories électro-chimiques, et des découvertes qui s'y rapportent.*

Volta, en créant l'admirable instrument auquel les sciences physiques et chimiques doivent un si grand

nombre de découvertes importantes, a admis comme base fondamentale de sa théorie, que tous les corps suffisamment bons conducteurs de l'électricité, se constituaient toujours dans deux états électriques contraires par leur contact mutuel, et que le liquide interposé entre chaque couple de la pile, n'agit seulement que pour transmettre l'électricité de l'un à l'autre; de sorte que son action chimique sur les métaux n'influe en rien sur l'effet produit.

M. Davy a donné plus d'extension à cette théorie; il a avancé que les substances acides et alcalines, qui peuvent exister sous la forme sèche et solide, s'électrisent également par leur contact; que les premières sont toujours négatives et les autres positives, et que ces effets cessent à l'instant où commence l'action chimique.

Ce savant célèbre, tout en admettant la théorie de Volta sur le contact, a cependant reconnu la nécessité d'une action chimique, pour que la pile puisse se charger assez rapidement de manière à produire des décompositions.

MM. Wollaston et Fabroni ont regardé l'action chimique du liquide sur les métaux comme la cause unique du développement de l'électricité, sans s'expliquer sur la manière dont elle l'opère. En France, MM. Biot et F. Cuvier vérifièrent en partie cette conjecture, en montrant qu'une pile voltaïque cesse de fonctionner quand elle se trouve dans un milieu privé de gaz oxigène.

La découverte importante de l'électro-magnétisme par M. OErsted, a fourni aux physiciens de nouveaux moyens d'explorer les phénomènes électro-chimiques, et de

constater les plus faibles dégagemens de l'électricité dans l'action chimique.

C'est à cette époque que je commençai à me livrer à des recherches expérimentales sur l'électro-chimie. Je multipliai les appareils et les expériences pour démontrer que dans toutes les actions chimiques il se produit des phénomènes électriques qui sont inverses de ceux que M. Davy avait découverts dans le contact des acides et des alcalis ou des métaux, quand il n'est pas suivi d'une combinaison, c'est-à-dire, que l'acide prend l'électricité positive, et l'alcali ou le métal l'électricité négative. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 252.) J'étudiai successivement l'action des acides sur les alcalis, celles des liquides les uns sur les autres et sur les métaux, d'abord avec le galvanomètre, ensuite avec le condensateur; enfin, je mis tous mes soins à vérifier l'exactitude du fait général dont je viens de parler (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 192; t. XXIV, p. 337; t. XXV, p. 405; t. XXVI, p. 176; t. XXVII, p. 5; t. XXVIII, p. 19).

MM. De Larive, Nobili et Marianini ont contribué ensuite, par leurs découvertes, à faire faire des pas importans à la science.

M. De Larive, dans deux Mémoires intéressans, a cherché à établir le principe adopté par M. Wollaston, que le contact des métaux ne produit d'effets électriques qu'autant qu'il y a action chimique. Dans le premier, il montre que l'on peut varier les effets électriques dans un même couple voltaïque, en employant successivement divers conducteurs liquides, et tire la conséquence suivante des faits qu'il a observés :

Quand un métal est attaqué par un agent chimique, soit liquide, soit gazeux, la surface attaquée acquiert une électricité positive, qui se répand dans le gaz ou le liquide environnant. Le fluide négatif, chassé de la surface attaquée, tend à sortir du métal par tous les conducteurs qui lui sont soudés. Cette manière de voir n'est que le développement du fait général, que j'ai découvert il y a quelques années.

M. Nobili, partant de ce principe, que dans toute action chimique il y a dégagement de chaleur, et que la différence de température entre les deux portions d'un même métal ou de métal différent, plongeant dans un même liquide, suffit pour déterminer les effets électriques, a voulu établir que toutes les actions quelconques de ce genre dans quelques circonstances qu'on les considère, sont toujours dues à des différences de température. Pour l'instant, je me borne à énoncer la théorie de cet habile physicien sans chercher à en discuter le mérite.

J'ai voulu présenter un tableau rapide de l'état de la science, pour que l'on pût lier plus facilement les observations déjà connues avec celles qui sont rapportées dans ce Mémoire.

§ II. *De l'action réciproque des dissolutions salines ou des liquides différens les uns sur les autres.*

J'ai déjà avancé que lorsqu'un acide agit sur un métal, il devait y avoir des phénomènes électriques composés, en effet :

Quand un métal est attaqué par un acide ou un liquide quelconque, il y a dégagement de chaleur, puis formation d'un composé qui exerce une réaction non-seule-

ment sur ce métal, mais encore sur le liquide qui l'environne, et avec lequel il se mêle insensiblement. Voilà donc quatre causes, en y comprenant l'action chimique, qui peuvent avoir de l'influence sur les effets électriques, qui se manifestent; ainsi, jusqu'à ce que l'on connaisse en quoi consiste la part de chacune d'elles à ces effets, le développement de l'électricité dans l'action d'un acide sur un métal, devra être considéré comme un phénomène composé; mais comme l'action des dissolutions salines les unes sur les autres ou sur les acides, en est souvent une des causes prépondérantes, j'en ai parlé d'abord, non pour changer les résultats auxquels je suis parvenu, mais pour présenter des développemens nécessaires à la question que je traite.

Je me servirai du procédé que j'ai donné il y a quelques années pour observer les effets électriques qui ont lieu dans la combinaison d'un acide avec un alcali, l'un et l'autre à l'état liquide, lequel consiste à prendre quatre capsules que l'on range sur une même ligne : les deux capsules extrêmes en platine, et celles du milieu en porcelaine; à verser de l'acide nitrique dans les deux premières et la dernière, et une dissolution alcaline dans la troisième; puis à faire communiquer la 1re et la 2e, la 3e et la 4e avec des tubes recourbés remplis d'eau, et la 2e et la 3e avec une mèche d'asbeste. Si, dans chacune des deux capsules extrêmes, on plonge une lame de platine communiquant avec l'un des bouts du fil qui forme le circuit d'un galvanomètre très-sensible, il y a aussitôt production d'un courant dont le sens indique que l'acide a pris à l'alcali l'électricité positive. Que se passe-t-il dans cette expérience? Aux

deux extrémités tout est semblable ; il y a action chimique entre l'acide de la 2me capsule et l'alcali qui est dans la troisième ; l'eau du tube qui sert à établir la communication de la 3me avec la 4me exerce deux actions différentes, l'une sur l'acide et l'autre sur l'alcali ; il y a donc en tout trois actions chimiques qui concourent au développement des effets électriques. Or, comme la première l'emporte sur les deux autres, j'en ai conclu que l'acide était positif et l'alcali négatif, résultat inverse de celui que donne le simple contact, quand il n'est pas accompagné d'une action chimique, comme l'a découvert M. Davy.

On peut supprimer les deux capsules en porcelaine, et placer les deux autres à un décimètre de distance, en les faisant toujours communiquer avec une mèche de coton imbibée d'eau, qui, en raison de sa longueur et de la différence de poids spécifique des deux liquides, s'opposera long-temps à leur réunion. Vers le milieu de cette mèche on verse doucement avec un tube une goutte de chacun des deux liquides dont on veut connaître la réaction électrique, au moment du contact. Le courant fait alors connaître et la nature et l'intensité de cette réaction. En soumettant à l'expérience différens liquides, on trouve les résultats suivans :

L'acide nitrique est positif avec	l'acide hydrochlorique ; ——— acétique ; ——— nitreux ; les dissolutions alcalines ; les dissolutions de nitrates ; ——————— de sulfates ; ——————— d'hydrochlorates ; etc., etc., etc.

L'acide nitrique est négatif avec { l'acide sulfurique ; l'acide phosphorique ; etc., etc., etc.

L'acide phosphorique est positif avec { l'acide hydrochlorique ; l'acide sulfurique ; l'acide nitrique ; les dissolutions alcalines, salines; etc., etc., etc.

Il est inutile de rapporter un plus grand nombre de résultats qui prouvent tous cette vérité, qu'en général, dans la combinaison de deux liquides, celui qui joue le rôle d'acide prend à l'autre électricité positive.

L'acide phosphorique est jusqu'à présent le plus électro-positif de tous les liquides. D'où peut provenir cette propriété? c'est une question à laquelle on ne peut encore répondre.

Le contact de l'acide nitrique avec la dissolution de nitrate de cuivre, et en général celui d'un acide avec une de ses dissolutions, étant suivi d'une dissolution, on peut en conclure que ce genre d'action chimique sous le rapport des phénomènes électriques, est analogue à la combinaison; car, dans l'un et l'autre cas, les substances acides sont positives. Ce rapprochement n'est pas sans intérêt pour l'électro-chimie.

§ III. *Des Effets électriques produits dans le contact des métaux et des dissolutions salines ou des acides.*

Les réactions des dissolutions entre elles et sur les acides, sont les causes qui influent souvent le plus sur les effets électriques que l'on observe pendant l'action chimique d'un acide sur un métal, surtout quand cette

action n'est pas énergique. Pour le prouver, je reprends une de mes anciennes expériences. Soient deux capsules *A* et *A'* remplies d'acide nitrique et communiquant avec une mèche d'amiante; si l'on plonge dans chacune d'elles l'un des bouts d'une lame d'or dont l'autre est fixée à l'une des extrémités d'un galvanomètre, et que l'on verse quelques gouttes d'une dissolution d'hydro-chlorate d'or dans la capsule *A*, proche la lame, l'aiguille aimantée finit par éprouver une déviation de 80°, dans un sens tel que le bout *A* devient négatif par rapport au liquide; mais si, au lieu de la dissolution, on verse quelques gouttes d'acide hydro-chlorique, l'or est attaqué aussitôt, il y a formation d'hydro-chlorate d'or et production d'effets électriques absolument semblables aux précédens, tant pour la direction que pour l'intensité; et, comme dans ces deux cas, il y a réaction de l'hydro-chlorate d'or sur l'acide nitrique, laquelle rend l'acide positif, on ne peut douter qu'elle ne prévale dans cette circonstance sur celle qui provient de l'action chimique de l'acide hydro-chloro-nitrique sur ce métal. Cette expérience montre combien il est difficile de constater positivement le dégagement de l'électricité, dans l'acte même de la combinaison d'un métal avec un acide, abstraction faite de la réaction de la dissolution qui se forme sur le liquide qui l'environne. Pour l'éviter, il faut opérer de la manière suivante :

On remplit deux capsules *A* et *A'* d'une dissolution de nitrate de cuivre, et l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre parfaitement décapée, dont l'autre communique au galvanomètre; il ne se produit rien : mais si l'on ajoute une goutte d'acide nitrique ou

sulfurique, au liquide de la capsule *A*, le bout qui y plonge devient négatif. Dans ce cas, on a l'effet électrique qui résulte de l'action du métal sur l'acide; car celui de la réaction des dissolutions doit être nul. Cet effet est conforme au fait géneral.

L'étain et son sulfate, le fer et son hydro-chlorate, le plomb, l'antimoine et le bismuth avec leurs dissolutions respectives agissent de même que le cuivre par rapport à ses dissolutions, quand on ajoute quelques gouttes d'acide. Il en est encore de même du zinc, du fer et probablement du manganèse, avec les dissolutions de leurs nitrates respectifs.

Mais avec celles de leurs sulfates, les effets sont inverses, c'est à dire que le bout du métal qui plonge dans la capsule où l'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique, devient positif, et cela, quelque petite que soit la quantité d'acide. Ce fait, particulier aux métaux qui décomposent l'eau, mérite d'être signalé à cause des erreurs où il peut entraîner dans l'électro-chimie.

§ IV. *Effets électriques produits par deux métaux différens, qui plongent dans un ou plusieurs liquides.*

Le cas le plus simple est celui où chaque métal plonge dans une capsule remplie du même liquide, la communication étant établie entre les deux capsules avec une mèche de coton ou d'amiante. Le couple voltaïque que je soumets à l'expérience est formé de deux lames cuivre et zinc, qui communiquent chacune avec l'un des bouts du fil d'un galvanomètre, et le liquide commun est une dissolution saturée de sulfate de zinc. A l'instant de l'immersion, le cuivre prend au liquide l'électricité posi-

tive et le zinc l'électricité négative; d'après la règle générale, le zinc doit être plus attaqué que le cuivre, ce qui a lieu effectivement. La déviation est alors de 62°; si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, ou de nitrate de cuivre dans la capsule où se trouve la lame de cuivre, là où était l'action chimique la moins forte, l'aiguille aimantée, au lieu de rétrograder, se porte à 86° et reste stationnaire pendant quelque temps. Ce résultat est encore conforme à ce que j'ai dit précédemment, puisque le nitrate de cuivre qui se forme est positif par rapport au sulfate de zinc; la même quantité d'acide, mise dans l'autre capsule, diminue sensiblement l'intensité du courant. Les acides sulfurique et hydro-chlorique agissent de même. Continuons toujours à prendre des dissolutions saturées de sels métalliques, qui n'éprouvent aucune décomposition de la part du métal qu'on y plonge. Versons en conséquence dans la capsule où se trouve la lame de cuivre, une dissolution saturée de nitrate de cuivre, et dans l'autre une dissolution saturée de sulfate de zinc, et opérons dans les mêmes circonstances que précédemment, pour que les résultats soient comparables. La déviation est alors de 88° et n'éprouve que lentement une diminution : l'accroissement d'effet est dû à l'action des dissolutions l'une sur l'autre, comme on peut le voir en se servant du procédé employé dans le paragraphe II; au surplus, l'action chimique de chaque métal sur la dissolution dans laquelle il se trouve est assez faible pour que l'on ne doive pas la regarder comme la cause unique du phénomène. Une addition d'acide nitrique à la dissolution du nitrate ne modifie pas l'inten-

sité du courant. Il en est de même d'une addition d'acide sulfurique dans l'autre capsule, quand la lame de zinc a été décapée préalablement. Voilà donc un *maximum* d'effet, qui indique que la réaction des deux dissolutions a eu la plus grande part à la production du courant.

C'est tellement là la cause principale du phénomène, que si l'on opère avec deux lames de cuivre ou de platine, les effets ont lieu dans le même sens, à l'intensité près, qui doit varier en raison de la difficulté plus ou moins grande qu'éprouve le fluide électrique à passer d'un liquide dans un métal. Cette difficulté est d'autant plus grande que le métal est moins attaqué par le liquide.

Considérons le cas où les deux capsules ne contiennent que de l'eau avec un $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique ; l'aiguille aimantée éprouve, dans le même sens, une déviation de 84°, qui est due en partie à l'action de l'acide sur le zinc ; une addition de sulfate de zinc du côté zinc, ne modifie pas le courant, tandis que quelques gouttes de nitrate de cuivre ou d'acide nitrique de l'autre côté l'augmentent d'une manière assez forte : ce dernier effet est dû à la réaction des liquides, car le nitrate de cuivre étant positif par rapport au sulfate de zinc, l'intensité du courant doit augmenter.

L'acide nitrique ajouté au coté zinc diminue la déviation de 84° à 80° ; résultat qu'on aurait prévu, puisque le nitrate de zinc qui se forme est positif par rapport au sulfate.

Il résulte de tous ces faits, 1°, que, lorsque les deux bouts d'un couple cuivre et zinc plongent dans une

dissolution saturée de sulfate de zinc contenue dans deux capsules jointes ensemble par une mèche de coton, une petite quantité d'acide nitrique ou d'une dissolution de nitrate de cuivre versée dans la capsule cuivre augmente fortement l'intensité du courant, tandis que la même quantité d'acide, mise dans l'autre, la diminue; 2° que, si le bout cuivre plonge dans une dissolution saturée de nitrate de cuivre, et le côté zinc dans une dissolution saturée de sulfate de zinc, l'intensité du courant atteint à peu près un maximum; 3° que si le cuivre et le zinc plongent chacun dans une capsule qui renferme de l'eau avec $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique, une addition de sulfate de zinc au côté zinc ne change pas l'intensité du courant, tandis que quelques gouttes d'acide nitrique ou d'une dissolution de nitrate de cuivre du côté cuivre l'augmentent fortement.

Quand les deux bouts d'une lame de cuivre sont en contact, l'un avec une dissolution de nitrate de cuivre, et l'autre avec une dissolution de sel neutre, le bout qui est dans la première est positif par rapport à l'autre; il acquiert par conséquent la même electricité que reçoit le nitrate de cuivre dans son contact avec le sel neutre. En remplaçant celui-ci par le sulfate de zinc, le résultat est encore le même, comme nous l'avons vu ci-dessus, parce que le nitrate de cuivre est positif par rapport au sulfate de zinc; le plomb, l'étain, etc., se comportent de même. L'action électrique des liquides les uns sur les autres est donc ici prépondérante.

Les métaux qui décomposent l'eau, c'est-à-dire le zinc, le fer et probablement le manganèse, relativement à leurs sulfates respectifs et à une dissolution de

sel neutre, donnent des résultats inverses des précédens, c'est-à-dire que la partie qui plonge dans la dissolution du sulfate, est négative par rapport à cette dissolution. Dans ce cas, les effets électriques dus à l'action chimique qui a lieu de ce côté, l'emportent sur les autres et déterminent le sens du courant. La distinction que j'établis entre les métaux peu oxidables et ceux qui décomposent l'eau, devait être signalée ici, en raison des phénomènes dont je parlerai dans la seconde partie de ce Mémoire. On voit donc qu'en faisant abstraction des actions électro-motrices des métaux, et n'ayant égard qu'aux effets électro-chimiques, on explique tous les phénomènes.

§ VI. *Application des principes précédens à la détermination des effets produits dans la pile de Volta par l'action chimique des liquides.*

Jusqu'à présent les physiciens qui ont cherché à analyser les effets de la pile, se sont bornés à plonger chaque couple dans un mélange d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique, en diverses proportions, sans chercher à analyser l'action individuelle de chaque liquide sur le cuivre et le zinc. La science n'était pas assez avancée pour qu'on pût se livrer à des recherches de ce genre.

Il fallait quelques principes généraux qui missent sur la voie pour faire des tentatives. Les faits qui ont été exposés dans les paragraphes précédens et les détails qui les accompagnent, montrent qu'il n'est pas indifférent d'employer l'action de tel ou tel acide sur le cuivre ou le zinc, puisqu'il en résulte des effets qui augmentent ou diminuent l'intensité du courant. Je me servirai de

ces mêmes faits pour étudier l'influence de l'action réciproque des liquides et de celle de leurs dissolutions, sur la charge de la pile; et j'opérerai d'abord sur un élément, en n'ayant égard pour l'instant qu'aux effets électro-magnétiques, me réservant d'examiner dans un autre Mémoire les phénomènes de décompositions.

On prend un petite boîte en verre *A A'*, dans l'intérieure de laquelle on place deux diaphragmes en baudruche *D D'*, *C C'*, pour former trois cases; ces diaphragmes sont appliqués sur les parois avec tout le soin possible, afin que la communication d'une case à l'autre n'ait lieu que par l'intermédiaire de la baudruche qui n'est là que pour retarder le mélange ou la combinaison des liquides contenus dans chacune des cases. A la rigueur on aurait pu ne mettre qu'un diaphragme; mais l'expérience m'a prouvé que les deux étaient nécessaires, surtout quand l'observation durait quelque temps. Le fond de cette boîte est ouverte seulement dans la partie située entre les deux diaphragmes; il résulte de cette précaution qu'en plongeant l'appareil dans un vase qui renferme un liquide conducteur, les liquides contenus dans chacune des cases extrêmes ne se mêlent que difficilement. On peut, si l'on veut, fermer cette ouverture, et mettre dans la case du milieu un des liquides contenus dans l'une des deux autres.

Je considère d'abord le cas où les trois cases ne contiennent que de l'eau avec un cinquantième d'acide sulfurique, et je plonge une lame de cuivre et une autre de zinc, chacune dans une des cases extrêmes, en faisant communiquer les deux lames par un fil de cuivre. On obtient les résultats suivans :

N° 1.

Liquide contenu dans la case cuivre.	Liquide contenu dans la case zinc.	Durée de l'immersion.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Eau et $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique.	*Idem.*	0 15 min. 30	63° 53 46

Je recommence l'expérience après avoir changé les liquides et nettoyé les lames ; la déviation est encore, dans le premier moment, de 63° ; mais si l'on ajoute quelque gouttes d'acide nitrique dans la case cuivre, les effets changent ; le courant augmente d'intensité.

N° 2.

Liquide contenu dans la case cuivre.	Liquide contenu dans la case zinc.	Durée de l'immersion.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Eau et $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique, plus $\frac{1}{50}$ d'acide nitrique.	Eau et $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique.	0 15 min. 30 min.	81° 73 65

En substituant dans le tableau n° 2 du nitrate de cuivre à l'acide nitrique, les résultats sont sensiblement les mêmes.

En supprimant l'acide sulfurique et n'ajoutant que de l'acide nitrique dans les deux cases, on trouve :

N° 3.

Liquide contenu dans la case cuivre.	Liquide contenu dans la case zinc.	Durée de l'immersion.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Eau et $\frac{1}{50}$ d'acide nitrique.	Eau et $\frac{1}{50}$ d'acide nitrique.	0 15 min. 30 min.	81° 71 67

L'acide hydro-chlorique, substitué à l'acide nitrique et employé en même quantité, produit à peu près les mêmes effets.

Quand la case cuivre renferme une dissolution saturée de nitrate de cuivre, et la case zinc une dissolution saturée de sulfate de zinc, on a,

N° 4.

Liquide contenu dans la case cuivre.	Liquide contenu dans la case zinc.	Durée de l'immersion.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Dissolution saturée de nitrate de cuivre.	Dissolution saturée de sulfate de zinc.	0 15 min. 30 min.	84° 72 68

Enfin j'examine le cas où l'on met de l'acide nitrique dans la case zinc :

N° 5.

Liquide contenu dans la case cuivre.	Liquide contenu dans la case zinc.	Durée de l'immersion.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Eau, $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique.	Eau, $\frac{1}{50}$ d'acide sulfurique et $\frac{1}{50}$ d'acide nitrique.	0 15 min. 30 min.	62° 64 61

Quoique je ne rapporte pas les intensités des courans qui correspondent aux déviations de l'aiguille aimantée, on en peut tirer néanmoins des conséquences importantes pour la théorie de la pile.

Le *maximum* d'intensité s'obtient sensiblement, comme je l'ai déjà montré, quand le cuivre plonge dans une dissolution de nitrate de cuivre, et le zinc dans une dissolution de sulfate de zinc. La diminution de cette intensité suit à peu près la même loi que celle rapportée dans les tableaux n°s 2 et 3. Les résultats du n° 5 sont ceux qui offrent le moins de variations. On peut, avec certaines précautions, les rendre croissans pendant une demi-heure; il faut pour cela ne mettre qu'un diaphragme dans la caisse, ou rapprocher tellement les deux, que l'acide nitrique de la case zinc puisse passer lentement dans la case cuivre, où son action augmente l'intensité du courant, et compense par là l'affaiblissement qu'il éprouve d'un autre côté. Il m'est arrivé plusieurs fois d'obtenir une compensation telle que les déviations de l'aiguille aimantée étaient constantes pendant une heure, avantage que l'on n'a jamais avec les piles ordinaires.

Je dois faire observer en outre que la pile porte avec elle la cause des diminutions qu'éprouve continuellement l'intensité du courant électrique; car, dès l'instant qu'elle fonctionne, il s'opère des décompositions et des transports de substances qui polarisent les plaques de manière à produire des courans en sens inverse du premier; l'art consiste donc à dissoudre les dépôts, à mesure qu'ils se forment, avec des liquides convenablement placés. On y parvient à l'aide du procédé que j'ai décrit; ainsi, dans l'expérience n° 5, l'acide sulfurique qui est dans la case cuivre est employé en partie à dissoudre une portion du zinc qui est transporté sur la plaque cuivre; de même l'acide nitrique

qui se trouve dans l'autre case, s'empare d'une partie du cuivre de la dissolution qui a traversé les deux diaphragmes, et est réduit par le zinc. En diminuant par ce moyen l'intensité du courant secondaire, on arrive à des effets sensiblement constans.

Pour compléter l'analyse des effets produits dans un couple voltaïque par l'influence des actions électrochimiques, il était nécessaire de déterminer à quel point ces actions cessaient d'agir pour augmenter l'intensité du courant, c'est ce que j'ai fait de la manière suivante. L'expérience étant disposée comme dans le n° 1, et la déviation se trouvant de 53°, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dans la case zinc, la déviation augmente successivement jusqu'à 68°, qui est son *maximum*; un nouvel excès d'acide ne la fait pas changer. Quelques gouttes d'acide nitrique dans la case cuivre porte l'aiguille aimantée à 80°. Je crois avoir rapporté assez de faits pour démontrer l'influence de l'action individuelle de chaque liquide sur ces deux lames du couple voltaïque pour modifier l'intensité du courant.

J'ai cherché ensuite si les rapports précédens, obtenus avec un seul couple, étaient encore les mêmes quand on en réunissait plusieurs de manière à former une pile; les résultats ont été absolument semblables, et je crois inutile de les rapporter.

Une pile construite suivant les principes que je viens de faire connaître, c'est-à-dire, dans laquelle chaque métal plonge dans une case particulière qui renferme un liquide convenable; cette pile, dis-je, réunit toutes les conditions les plus favorables, puisqu'on évite les causes qui peuvent nuire aux effets électriques; mais

elle est d'une exécution difficile en raison de l'introduction des diaphragmes en baudruche, qui cependant résistent long-temps à l'action des acides quand ils sont étendus d'eau. Cette membrane est si mince que, bien que le tissu en soit serré, l'intensité du courant ne diminue pas sensiblement par son interposition entre les lames d'un couple.

CHAPITRE DEUXIÈME.

Emploi des effets électro-chimiques pour produire des combinaisons.

§ I. *Exposé des moyens propres à faciliter les combinaisons.*

Dans un Mémoire communiqué à l'Académie, le 21 août 1827, j'ai fait connaître comment on pouvait opérer des décompositions avec des forces électriques moindres que celles qui proviennent du contact de deux métaux. M. Bucholz s'est occupé le premier de ce genre de recherches. Il a montré qu'en versant dans un verre cylindrique une dissolution métallique de cuivre, par exemple, versant dessus avec la plus grande précaution de l'eau distillée ou de l'eau acidulée, de manière que les liqueurs soient séparées, et plongeant ensuite dedans une lame de cuivre, au bout de quelques heures la lame est recouverte d'un précipité de cuivre à l'état métallique. Il a conclu de là que les métaux peuvent former avec leurs propres dissolutions et l'eau ou une dissolution saline, des chaînes électriques dont l'action précipite le métal.

Ce fait s'explique aisément d'après les principes que j'ai établis précédemment ; en effet, les dissolutions métalliques sont positives par rapport à l'eau ; le bout de la lame de métal qui plonge dans les premières doit être le pôle négatif d'une pile, et il est tout simple que le métal se précipite dessus, si la tension électrique est assez grande. Bucholz pensait que toutes les dissolutions métalliques jouissaient de la même propriété; mais il n'en est pas ainsi ; car le zinc, le fer et le manganèse avec une dissolution de leurs sulfates respectifs et de l'eau, donnent des effets électriques contraires à la loi générale, comme je l'ai prouvé précédemment. Il résulte de là que le bout plongé dans la dissolution métallique devenant le pôle positif, on a une oxidation du métal au lieu d'un précipité métallique ; cet effet est, pour ainsi dire, instantané; ce résultat est une conséquence de la théorie : j'ai prouvé dans le même Mémoire qu'on arrivait au même but avec un courant thermo-électrique, en ayant l'attention de faire concourir la force de cohésion avec celle du courant pour provoquer la précipitation du métal ; laquelle force est plus grande entre les molécules simillaires qu'entre celles qui ne le sont pas.

Dans un autre Mémoire lu à l'académie, le 28 février 1828, j'ai indiqué deux procédés très-simples, à l'aide desquels on peut former un grand nombre de combinaisons en employant les effets électriques produits dans le contact des liquides. Le premier consiste à prendre un tube recourbé en U, au fond duquel on place un tampon d'amiante, pour empêcher le mélange des liquides contenus dans chaque branche. Dans l'une, on

verse une dissolution de sulfate ou de nitrate de cuivre, et dans l'autre tube une dissolution d'hydrochlorate de soude, par exemple ; l'on établit la communication des deux liquides avec une lame de cuivre. Le bout qui est plongé dans la dissolution métallique, étant le pôle négatif, se recouvre peu à peu de cuivre, tandis qu'à l'autre bout il se forme un double chlorure de cuivre et de sodium qui cristallise en tétraèdres. En changeant les liquides, on obtient d'autres produits.

Le second procédé est plus simple que le précédent, en ce qu'il évite l'emploi de deux liquides différens. On prend un tube fermé à une de ses extrémités; l'on met dedans un oxide, un liquide et une lame de métal qui touche l'un et l'autre : il résulte de ces divers contacts une résultante d'effets électriques, qui détermine ordinairement la formation d'un composé. Je dis ordinairement, car il faut pour cela que l'oxide, le liquide et le métal se trouvent dans des circonstances convenables pour que le courant électrique fasse naître des affinités. J'aurai occasion bientôt de revenir sur cette question, qui est très-importante pour la théorie électro-chimique.

Quoique j'aie donné, dans les deux Mémoires que je viens de citer, quelques développemens sur les causes qui déterminent la formation des composés, je manquais alors de principes sûrs pour analyser les phénomènes et poser quelques lois ; depuis j'ai multiplié les expériences, et les résultats généraux auxquels j'ai été conduit jetteront, je crois, un grand jour sur cette classe intéressante de phénomènes.

La première méthode pour opérer la combinaison des

corps repose sur l'action des liquides les uns sur les autres. Il fallait donc trouver un moyen de retarder autant que possible leur mélange. Je ne tardai pas à voir que le tampon d'amiante, au fond du tube recourbé en U, était insuffisant. Il me vint à l'idée que dans la terre il était possible que deux liquides différens, séparés par une couche d'argile ou une autre couche perméable à ces liquides et traversée par une substance métallique, fussent la cause de nombreux phénomènes chimiques. Pour réaliser cette idée, je mis au fond du tube du sable très-fin, traité préalablement par l'acide hydrochlorique pour en dissoudre le fer, ou mieux encore de l'argile. Cet essai me réussit, et j'eus la satisfaction de voir qu'une colonne de quatre à cinq centimètres de hauteur de sable imprégné d'eau s'opposait au déplacement des liquides, en raison du frottement, et que le mélange ne s'effectuait qu'au bout d'un temps assez considérable, surtout quand les grains de sable étaient suffisamment fins. L'expérience suivante peut donner une idée de la lenteur avec laquelle le déplacement de l'eau s'opère.

On prend un tube courbé en U, de 3 décimètres de hauteur et de 4 millimètres de diamètre; on le remplit à moitié de sable humide, et l'on verse dans une des branches une infusion de tournesol, et dans l'autre de l'acide sulfurique; plus de trois semaines se passent sans que l'on aperçoive la moindre altération dans la couleur du tournesol. L'élévation de l'eau dans les tubes remplis de sable de différens degrés de finesse, présente des phénomènes qui méritent d'être étudiés,

et dont l'application est immédiate pour l'électro-chimie.

Quand on remplit de sable un tube de verre fermé par l'une de ses extrémités avec de la baudruche, et qu'on le plonge, par cette extrémité, dans un vase qui contient une petite quantité d'eau, l'action capillaire élève l'eau à une hauteur qui dépend de la dimension ou de la distance des grains de sable et de la durée de l'immersion. C'est donc une fonction à deux variables. En général, plus les grains sont gros, moins l'élévation du liquide est grande, et plus il faut de temps pour qu'elle parvienne à une certaine hauteur.

On évite de tasser le sable autrement que par son propre poids.

Les combinaisons électro-chimiques reposent sur un fait que j'ai déjà eu l'honneur de communiquer à l'Académie, lequel consiste dans la propriété dont jouit l'oxigène, de se transporter plus facilement au pôle positif, dans les piles à très-faible tension, que les acides qui restent pendant quelque temps dans la branche où s'est opéré la décomposition du sel métallique.

§ II. *Du carbone, et de son emploi électro-chimique.*

D'après le plan que j'ai tracé dans l'introduction, je dois donner le plus d'extension possible à mes recherches. Il est donc convenable d'étudier d'abord les propriétés électriques du carbone, l'un des corps le plus répandus dans les trois règnes, et qui y joue sans doute un grand rôle.

Sous le nom d'*anthracite*, il se trouve dans les terrains anciens, où il n'existe aucune trace d'être organisé, et dans les formations secondaires, comme l'a observé M. Héricart de Thury, où il sert de base aux houilles. Le diamant qui se trouve dans les terrains d'alluvion et dont le gisement est inconnu, en est uniquement formé; dans les terrains tertiaires, il constitue les lignites, les tourbes. Enfin, le carbone est la partie constituante des végétaux et du tissu des animaux. L'importance de ce corps dans les phénomènes électro-chimiques est donc incontestable, surtout si l'on veut en faire des applications à la chimie animale et végétale.

Comme les réactions électriques paraissent être la conséquence d'une action chimique, je vais rappeler en peu de mots les propriétés du carbone. Ce corps est bon conducteur de l'électricité, excepté dans le diamant; il jouit au plus haut degré de la propriété d'absorber les gaz. A la température ordinaire, il n'éprouve aucune altération de la part de l'air et de l'eau.

Le carbone décompose l'acide sulfurique à une température au-dessus de 100°, et probablement au-dessous; mais d'une manière lente. L'acide nitrique est décomposé par le carbone à la température ordinaire.

L'hydrogène et le carbone se combinent en diverses proportions lorsque ces deux corps se trouvent à l'état naissant. Aussi toutes les substances animales et végétales en décomposition laissent-elles dégager du gaz hydrogène carboné. Ces propriétés, et surtout la dernière, sont d'une grande importance; car, lorsqu'il s'agit d'enlever un élément à un composé au moyen

de l'électricité, si cet élément peut se combiner avec un des agens employés à la développer, cette circonstance influe beaucoup sur la décomposition et la détermine souvent. J'ai étudié les propriétés électriques du carbone sur l'anthracite qui en renferme 97 pour cent, et que l'on peut regarder par conséquent comme du carbone à-peu-près pur, et sur du charbon ordinaire.

Plongé dans un acide avec un métal auquel il est joint, il en résulte un courant dont le sens et l'intensité dépendent des actions chimiques exercées par le liquide sur le carbone et le métal. Voilà encore un phénomène composé qu'on ne peut analyser que dans quelques cas particuliers. Je fixe un morceau de carbone à l'un des bouts d'un fil de platine, dont l'autre plonge dans de l'acide nitrique; il y a alors courant, le carbone prend à l'acide l'électricité négative. Avec l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique, l'effet est contraire; toutes les dissolutions acides qui proviennent des deux derniers se comportent de même.

Un couple carbone et cuivre, plongé dans l'acide hydrochlorique, détermine un courant tel, que le premier prend au liquide l'électricité positive. Un couple carbone et argent donne le même résultat. On déduit de là un procédé simple pour former divers chlorures : dans un tube de verre, fermé par un bout, on verse de l'acide hydro-chlorique concentré, et l'on plonge dedans une lame d'argent fixée avec un fil de même métal à un morceau d'anthracite ou de charbon, que je désignerai dorénavant sous la dénomination de *carbone*; puis l'on ferme le tube, en laissant seulement une très-petite ouverture, pour donner issue au gaz qui se dégage pendant la

réaction des corps. Voici ce qui se passe : l'argent, d'après ce que ce que j'ai rapporté dans l'article précédent, étant le pôle positif d'une pile, attire le chlore, et se combine avec lui, tandis que l'hydrogène se porte sur le carbone, avec lequel il forme une combinaison de gaz hydrogène et de carbone, qui se dégage ; quand le tube n'a pas d'ouverture, la tension qu'acquiert le gaz ne tarde pas à le faire éclater. La combinaison du chlore avec l'argent cristallise en octaèdres comme celle que l'on trouve dans la nature. Les cristaux prennent un accroissement lent ; j'en ai obtenu d'un millimètre de côté. Leur limpidité est parfaite ; ils jouissent de toutes les propriétés du chlorure d'argent, comme je l'ai vérifié. Si l'on substitue une lame de cuivre à la lame d'argent, et que le tube soit fermé hermétiquement, la réaction électrique ne tarde pas à déterminer le jeu des affinités ; l'acide hydrochlorique est décomposé, et il y a dégagement d'hydrogène carboné, qui brise le tube ; après six mois, un an d'expérience, la lame se recouvre de beaux cristaux tétraèdres de proto-chlorure de cuivre, qui, avec le contact de l'air ou de l'eau, se changent en deuto-chlorure ; mais si l'on continue l'expérience sans le contact de l'air, la liqueur change de couleur, devient brune, claire, ensuite foncée, et les cristaux ne sont plus visibles. Le carbone est fortement attaqué, et détermine une combinaison que je n'ai pas encore analysée. Les cristaux, qui ont souvent 2 millimètres de côté, sont d'une grande limpidité.

Ces deux exemples suffisent pour montrer quel parti on peut tirer du carbone dans les phénomènes électro-

chimiques, pour provoquer certaines combinaisons. Son action sur l'hydrogène est telle que je ne doute pas qu'on ne s'en serve avec avantage dans l'électro-chimie organique.

§ III. *Des doubles chlorures, doubles iodures, doubles bromures, doubles sulfures, doubles cyanures.*

M. Bonsdorff est le premier chimiste qui se soit occupé de recherches sur la combinaison de certains chlorures (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIV, p. 142), en employant les moyens ordinaires de la chimie. Il a trouvé que le deuto-chlorure de mercure forme des combinaisons neutres avec les chlorures des métaux qui sont regardés comme électro-positifs; que toutes ces combinaisons sont très-solubles dans l'eau et quelques-unes déliquescentes; que les chlorures des métaux électro-négatifs jouissent de propriétés semblables; à part cependant celle relative à la solubilité, qui est nulle dans quelques-uns des composés.

On prend un tube recourbé en U, rempli, dans sa partie inférieure, de sable imprégné d'eau, ou mieux encore d'argile très-pure; l'on met dans une des branches du nitrate de cuivre et du deutoxide de cuivre; dans l'autre, une dissolution de l'hydrochlorate que l'on veut soumettre à l'expérience; puis l'on plonge dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre, et l'on ferme toutes les ouvertures avec du mastic. Bientôt le bout plongé dans la dissolution du nitrate, et qui est le pôle négatif, se recouvre de cuivre à l'état métallique; l'acide nitrique est mis à nu, et reste en partie

dans la branche du tube, où il contribue, comme on le verra, à la formation d'un sel.

Dans l'autre tube, la lame de cuivre s'oxide rapidement, condition indispensable pour que le chlorure de sodium soit décomposé. Une portion du chlore se porte sur le cuivre oxidé qui est à l'état positif, forme un oxi-chlorure qui se combine avec le chlorure de sodium. Peu à peu cette combinaison cristallise sur la lame en jolis cristaux tétraèdres; mais, pour en avoir de 2 à 3 millimètres de grosseur, il faut attendre au moins une année. Le succès de l'expérience dépend de l'obstacle que l'on oppose au mélange des liquides contenus dans les tubes, sans nuire au transport de l'oxigène vers le pôle positif.

J'ai dit que cette combinaison ne s'opère qu'autant que le bout qui est dans la dissolution de sel marin s'oxide; car elle n'a pas lieu quand on emploie un courant électrique plus intense que le premier, et qui n'est pas accompagné de la réduction d'un métal. Le meilleur moyen d'oxider un métal, dans les recherches électro-chimiques, est de disposer les appareils pour s'emparer facilement de l'oxigène provenant de la réduction du métal.

Ce double chlorure éprouve des changemens singuliers dans sa couleur, comme je l'ai déjà fait remarquer dans le Mémoire cité plus haut. Privé du contact de l'air, il est inaltérable; mais, dès l'instant qu'il touche l'eau, il se décompose; le chlorure de sodium se dissout, et l'oxi-chlorure se précipite. Il était essentiel d'analyser ce dernier produit pour en connaître la nature; je l'ai fait de la manière suivante : J'ai pris 2 grammes de

ce précipité ; après l'avoir bien lavé, je l'ai traité à chaud par une dissolution de sous-carbonate de soude. Le précipité, lavé et séché, m'a donné 2 grammes de carbonate de cuivre, dans lesquels il existe 1,70 d'oxide de cuivre et 0g,4 d'acide carbonique ; par conséquent l'oxi-chlorure renferme 1,70 d'oxide de cuivre, et 0,40 d'acide hydrochlorique ; ce qui représente sensiblement 2 at. d'oxide de cuivre et 1 at. d'acide hydrochlorique. J'ai saturé ensuite la dissolution par de l'acide sulfurique, puis j'ai fait cristalliser ; le muriate de soude a constaté la présence du chlore dans la substance soumise à l'expérience qui se trouve être un oxi-chlorure.

Les hydrochlorates d'ammoniaque, de chaux, de potasse, de baryte, de strontiane, de magnésie, donnent avec le cuivre des produits analogues, et qui cristallisent de même en tétraèdres réguliers ; ils sont donc tous isomorphes.

L'argent avec les mêmes hydrochlorates, ainsi que le plomb, donnent également des combinaisons isomorphes semblables aux précédentes. Ce sont précisément les hydrochlorates alkalins ou terreux dont la composition chimique est la même, qui donnent ces produits. Effectivement les hydrochlorates de soude, de potasse, de baryte, de strontiane, de magnésie, de chaux, sont formés de 2 atomes d'acide et de 1 atome de base, lequel atome lui-même est formé de 1 atome de métal et de 2 d'oxigène. Le double chlorure de potassium et d'étain cristallise en aiguilles prismatiques ; aussi le chlorure d'étain n'a pas la même composition chimique que les chlorures terreux ou alcalins. Ce fait est une vérification de la loi observée par M. Mitscherlich sur les

combinaisons doubles qui prennent des formes semblables.

Je dois mentionner ici une observation relative aux changemens qui s'opèrent quelquefois dans la cristallisation : dans les premiers temps le cristal est complet ; mais, quand l'appareil fonctionne depuis long-temps, il se forme peu à peu des troncatures sur les angles ; il semblerait que, lorsque la matière cristallisante est moins abondante, la force n'a plus assez d'énergie pour compléter le cristal. J'ai eu occasion de faire la même remarque dans plusieurs cristallisations de produits formés à l'aide de forces électriques très-faibles.

En se servant du même appareil, on peut former les doubles iodures, les doubles bromures, etc. Je crois inutile d'entrer dans d'autres détails sur ces composés, mon but étant seulement de faire connaître les principes généraux à l'aide desquels on peut opérer les doubles combinaisons.

§ IV. *Des oxides métalliques, et des moyens de les obtenir cristallisés.*

J'ai déjà fait connaître la méthode à suivre pour faire cristalliser le protoxide de cuivre ; mais, faute de données suffisantes, il m'a été impossible de présenter une théorie complette de ce qui se passe dans l'opération ; je puis le faire maintenant à l'aide des phénomènes exposés dans la première partie de ce Mémoire.

Pour obtenir des cristaux de protoxide de cuivre, on prend un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités et au fond duquel on met du deutoxide de cuivre ; on

remplit ce tube d'une dissolution de nitrate de cuivre saturé, puis l'on y plonge une lame de cuivre, qui touche aussi le deutoxide, et l'on ferme le tube hermétiquement. Au bout d'une dixaine de jours on aperçoit sur la lame de cuivre de petits cristaux cubiques d'un brillant métallique. Pour découvrir les phénomènes électriques qui les produisent, il faut prendre deux capsules de porcelaine remplies d'une dissolution de nitrate de cuivre et communiquant ensemble avec une mèche de coton; puis plonger dans chacune d'elles le bout d'une lame de cuivre, dont l'autre est fixée à l'une des extrémités du fil d'un excellent galvanomètre. Tout étant semblable de part et d'autre, il ne se manifeste aucun courant; mais, si l'on répand du deutoxide de cuivre sur la partie de l'une des lames qui plongent dans la dissolution, peu après il y a production d'un courant, dont le sens indique que la lame en contact avec le deutoxide a pris l'électricité négative; il suit de là que la lame, qui est dans l'autre capsule, est le pôle négatif de la petite pile qui opère la décomposition du nitrate de cuivre; or, dans le tube, il se passe un effet absolument semblable; la partie de la lame qui est en contact avec le deutoxide est le pôle positif, tandis que l'autre est le pôle négatif. Je reviendrai dans l'instant sur la cause qui donne naissance à cette pile. L'existence de celle-ci étant constatée, la portion de la lame de cuivre qui n'est pas en contact avec le deutoxide doit attirer le cuivre à l'état métallique ou ses oxides suivant la force du courant : il est donc tout naturel que le protoxide de cuivre s'y porte, si le courant a une énergie convenable, il cristallise, parce que l'action électrique étant

très-lente et par suite l'action chimique, les molécules ont le temps de s'arranger suivant les lois de la cristallisation, bien que le corps soit insoluble, avantage que l'on n'obtient pas quand les forces chimiques ont une certaine intensité.

Suivant la quantité plus ou moins grande de deutoxide de cuivre renfermé dans le tube, il s'y passe des phénomènes différens. Je suppose qu'il y en ait un grand excès; il y a d'abord production et cristallisation de protoxide; la dissolution se décolore peu à peu, devient ensuite incolore; et l'on aperçoit sur les parois intérieures du tube des cristaux de nitrate d'ammoniaque; la liqueur ne renferme plus qu'une dissolution saturée de ce sel et quelques traces de cuivre; il s'écoule quelquefois six mois et plus avant d'obtenir ce dernier résultat, qui dépend de la quantité de deutoxide employée. Tout ceci se passe sans le contact de l'air, car le tube est fermé hermétiquement; l'ammoniaque a dû être formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau et de l'azote de l'acide nitrique.

Quand la quantité de deutoxide est très-faible, voici ce qui arrive : les cristaux de protoxide se forment également sur la lame de cuivre; mais peu à peu ils perdent de leur éclat, et finissent par éprouver une altération qui s'arrête à un certain point; la dissolution reste toujours colorée. L'expérience est alors terminée et le temps n'apporte plus aucun changement dans la dissolution.

Pour expliquer les faits que je viens d'exposer et remonter à la cause des phénomènes électriques qui les ont produits, j'ai dû faire l'analyse des cristaux cubiques

et celle de la substance qui remplace le deutoxide du même métal. Le changement qu'éprouve le deutoxide peut seul nous éclairer sur l'origine des effets électriques.

Ces cristaux jouissent des propriétés suivantes : leur poussière est rouge ; elle se dissout dans l'ammoniaque sans le colorer ; il en est de même dans l'acide hydrochlorique. Cette dernière dissolution est troublée par l'eau. Ces caractères conviennent tous au protoxide de cuivre.

Analyse de la substance qui remplace le deutoxide de cuivre.

J'ai pris deux grammes de cette substance ; après les avoir bien lavés et séchés, je les ai traités à chaud par une dissolution de sous-carbonate de potasse. La liqueur filtrée a été saturée peu à peu par l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réactions alkalines. J'ai rapproché la dissolution par l'évaporation et j'ai fait cristalliser. J'ai obtenu $1^g,0$ de nitrate de potasse plus des eaux mères que j'ai négligées.

Le sel insoluble qui est resté sur le filtre était du carbonate de cuivre, lequel, séché et pesé, m'a donné $1^g,6$.

Or, 1 gramme de nitrate de potasse, en admettant que l'atome de ce sel renferme deux atomes d'acide et un atome de base, contient $0^g,5$ d'acide et 0,5 de potasse.

De même le carbonate de cuivre, étant formé d'un atome de deutoxide de cuivre et d'un atome d'acide carbonique, donnera 1,2 d'oxide et 0,4 d'acide carbonique.

Il suit de là que la substance qui a été soumise à l'analyse est un sous-nitrate dont la composition est :

		Résultat calculé.
	gram.	
2 atomes d'acide nitrique.....	0,5	0,62
3 atomes de deutoxide de cuivre...	1,2	1,37

On voit, d'après cette analyse, que le deutoxide de cuivre est devenu du sous-nitrate de cuivre ; ce résultat nous met à même d'expliquer les effets électriques qui donnent naissance au protoxide de cuivre et aux autres produits qui l'accompagnent.

Le tube de verre, qui est fermé hermétiquement, renferme du deutoxide de cuivre, une dissolution saturée de nitrate de cuivre et une lame de cuivre en contact avec l'un et l'autre. Le deutoxide s'emparant d'une portion de l'acide du nitrate, il s'ensuit que la partie de la lame qui touche le deutoxide se trouve en contact avec de la dissolution de nitrate de cuivre, qui est moins saturée que celle dans laquelle plonge le bout supérieur. Il doit résulter de là, d'après les principes que j'ai exposés précédemment, que la lame se trouve placée convenablement pour déterminer un courant. Le bout supérieur est le pôle négatif, tandis que celui du bas est le pôle positif. Le premier doit attirer par conséquent le cuivre ou ses oxides, et le second l'acide ; c'est précisément ce qui arrive. On voit donc qu'il est tout simple que le protoxide de cuivre se forme sur la partie supérieure de la lame. L'action de cette pile doit être excessivement faible d'abord, attendu que le deutoxide, étant anhydre, agit difficilement sur l'acide du nitrate ; la différence entre ces deux liquides se trouve alors très-petite ; mais avec le temps le nitrate perdant peu à peu son acide, qui n'est remplacé que difficilement par celui de la partie

supérieure, il s'ensuit que la différence entre le degré de concentration des deux dissolutions augmente. L'action chimique de la pile doit suivre le même rapport; aussi à la fin de l'opération aperçoit-on des cristaux de cuivre, surtout dans la partie supérieure. Comme cette marche est graduelle, on doit obtenir cristallisées toutes les bases, depuis le protoxide jusqu'au métal, excepté celles qui peuvent réagir sur le nitrate de cuivre.

L'expérience prouve que pendant ces diverses actions il ne se dégage aucun gaz; il suffit pour cela de ne pas fermer le tube et de le recouvrir d'un autre rempli également d'une dissolution de nitrate de cuivre; quelle que soit la durée de l'expérience, il ne se porte aucun gaz dans la partie supérieure: ainsi le dégagement est nul. Il paraît que l'oxigène qui provient de la réduction du deutoxide en protoxide, se porte sur la partie inférieure de la lame, qui est le pôle positif, afin de l'oxider, pour qu'il puisse se combiner avec l'acide qui y est attiré aussi, en raison de l'action électrique; mais comme il y a formation d'ammoniaque, il faut qu'une portion de l'eau et de l'acide soit décomposée afin de compléter la quantité d'oxigène nécessaire à l'oxidation du cuivre qui se combine avec l'acide : les décompositions se font dans des proportions telles que les élémens qui en proviennent sont tous employés à former de nouveaux composés. Ainsi le cuivre ne décompose que les quantités d'eau et d'acide nécessaires pour que l'hydrogène et l'azote soient dans des rapports voulus pour former de l'ammoniaque.

Le deutoxide, par son action sur la dissolution du nitrate, est tellement la cause du courant électrique qui

s'établit dans le système, que l'on peut produire le même effet, en mettant les choses dans le même état où elles sont après cette action. On prend deux capsules de porcelaine dont l'une est remplie d'une dissolution saturée de nitrate de cuivre, et l'autre de la même dissolution étendue d'eau, la communication est établie entre elles avec une mèche de coton. On plonge dans chacune le bout d'une lame de cuivre. Cet appareil revient à celui du tube, quand le deutoxide de cuivre a commencé à s'emparer d'une partie de l'acide du nitrate, puisque dans l'un et l'autre cas, les deux bouts de la lame sont plongés dans deux dissolutions de nitrate de cuivre à différens degrés de concentration; or, comme dans ces deux cas les effets électriques sont les mêmes, l'explication que j'ai donnée est donc exacte. Les faits précédens nous donnent les moyens de modifier à volonté l'intensité des petites piles qui servent à faire naître des affinités dans les corps; en effet, une lame de cuivre qui plonge dans deux dissolutions de nitrate de cuivre, dont l'une est saturée et l'autre ne l'est pas, formant pile: il s'ensuit qu'en étendant plus ou moins d'eau la dissolution qui n'est pas saturée, on aura des actions électrochimiques plus ou moins énergiques; de plus, comme on peut l'étendre progressivement, ces actions augmenteront ou diminueront dans la même proportion.

C'est par ce moyen qu'on pourra arriver à obtenir, cristallisés, les divers oxides du même métal, et à distinguer des principes immédiats dans les composés organiques. Pour avoir le protoxide de plomb, par exemple, on emploie une dissolution de sous-acétate de plomb, de la litharge pulvérisée et une lame de plomb. Suivant la

quantité de litharge, on obtient le protoxide en cristaux dodécaèdres ou en aiguilles prismatiques.

Je suis parvenu, par un moyen analogue, à former l'oxide de zinc, etc. Je reviendrai, dans un autre Mémoire, sur les oxides métalliques.

§ V. *De l'influence de la lumière sur les produits électro-chimiques, et conclusion.*

L'appareil du tube recourbé en *U*, avec les dispositions que j'ai indiquées, est d'une application beaucoup plus étendue que le précédent, puisque l'on y fait usage du contact de deux dissolutions de sels différens, tandis que dans l'autre on n'a que les effets qui résultent du contact de deux dissolutions d'un même sel à différens degrés de saturation. Ces appareils donnent chacun des produits qui leur sont propres. On sent bien que l'accroissement des cristaux n'est pas indéfini, car il arrive un instant où les élémens dissous dans les liquides ayant été employés, l'action cesse. Il faut donc disposer les appareils de manière a en remettre de nouveau sans trop déranger la marche de l'opération. Quand on fait usage du tube en *U*, il faut essayer de temps en temps, à un excellent galvanomètre, si le sens du courant n'est pas changé; car, s'il l'était, il se formerait alors de nouveaux produits. Cet essai est facile en séparant les deux lames de métal qui plongent dans les branches du tube. Le changement de sens du courant est assez fréquent, en raison de la réaction des premiers produits sur le liquide au milieu duquel ils ont été formés.

La lumière exerce une influence sur les modifications que peuvent éprouver les combinaisons formées par

l'électro-chimie. Parmi les observations que j'ai faites à cet égard, je me borne à citer celle qui suit, comme étant décisive : j'ai mis dans un tube, du deutoxide de cuivre, une dissolution saturée d'hydrochlorate du même métal et une lame de cuivre, et le tube a été ensuite fermé hermétiquement; peu à peu la dissolution s'est décolorée, il s'est formé sur la lame de cuivre des cristaux de protochlorure de cuivre; les cristaux de la face, tournés du côté de la lumière, se sont recouverts de filamens capillaires de protoxide de cuivre, tandis que les cristaux situés sur la face opposé ne présentaient pas le même effet. Ainsi la lumière a décidé, dans ce cas-ci, la production du protoxide de cuivre. L'appareil fonctionnait depuis huit mois quand je me suis aperçu du phénomène que je viens de rapporter. Pour être assuré de son exactitude, j'ai monté un autre appareil de suite, et le résultat a été le même. Si l'on rapproche cet effet de celui dont j'ai parlé dans le paragraphe précédent, on verra qu'il faut que la face de la lame de cuivre, tournée du côté de la lumière, soit devenue, par l'action de cette même lumière, le pôle négatif d'une pile, tandis que celle qui lui est opposée soit le pôle positif; or, comme une lame de métal qui plonge dans deux dissolutions d'un même sel, à différens degrés de saturation, détermine un courant électrique, n'est-il pas permis de supposer, par suite du même principe, que la même lame placée par une de ses faces, dans un milieu lumineux rempli d'un liquide, et par l'autre dans un milieu qui l'est moins, détermine aussi un courant, excessivement faible à la vérité, mais dont l'existence est prouvée par une action chimique qui ne se manifeste à nos yeux qu'après un temps assez con-

sidérable. L'analogie est en faveur de cette hypothèse. Cependant je dois faire connaître une observation qui tend à faire dépendre le phénomène de l'action magnétique du globe. Les lames de cuivre étaient dans une position à peu près perpendiculaire à la direction du méridien magnétique, et la face, recouverte de filamens capillaires de protoxide de cuivre, regardait le pôle nord. Si c'est réellement là l'origine de l'action chimique, il faut que la face en regard du pôle nord soit devenue le pôle négatif d'une pile, et la face opposée le pôle positif par suite de l'influence du magnétisme terrestre. Des deux explications que je viens de donner, la dernière paraît la plus probable : d'ici à peu de temps j'espère être fixé sur ce point, car j'ai disposé plusieurs appareils qui me permettront de résoudre cette question.

Les faits consignés dans ce Mémoire sont le résultat de deux années d'expériences; ils montrent le rôle que peut jouer le fluide électrique dans un grand nombre de phénomène qui dépendent de l'attraction. Je me suis appliqué principalement à faire connaître les moyens de le mettre en mouvement, pour opérer la combinaison des corps inorganiques.

22 février 1829.

Mémoire *sur l'Acide pectique et la racine de la carotte* (daucus carota Linn. ombellif.) (1)

Par M. Vauquelin.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, le 27 avril 1829.)

Quoique le principe immédiat des végétaux, connu sous le nom de *gelée*, paraisse se rencontrer dans un très-grand nombre de plantes, et qu'il semble jouer un rôle important dans la végétation, tant par son origine que par les transformations qu'il peut éprouver; cependant ce corps n'a encore fixé l'attention que d'un petit nombre de chimistes.

Nous avons signalé quelques-unes de ses propriétés dans nos Mémoires sur l'analyse de la casse et du tamarin consignés dans les tomes v et vi des *Annales de Chimie*. Nous y avons annoncé que ce principe se combinait avec la plus grande facilité avec les alcalis. M. Braconnot, dans un travail très-intéressant sur ce corps (*Annales de Chim. et de Phys.*, tom. xxviii et xxx), a prouvé qu'il jouissait des propriétés des acides, et qu'il se rencontrait dans la plupart des végétaux. Nous avons entrepris quelques expériences pour compléter l'histoire de ces propriétés; pour cela, nous avons cru qu'il serait convenable de faire l'analyse d'une partie végétale, où ce

---

(1) M. Bouchardat, pharmacien interne à la Pitié, dont les succès dans des concours publics annoncent les plus heureuses dispositions, a bien voulu se charger de faire la plupart des expériences rapportées dans ce Mémoire.

principe se rencontre avec assez d'abondance, et nulle n'a paru nous offrir plus d'intérêt que la racine de carotte. M. Bouillon-La-Grange a déjà publié un essai sur les propriétés médicales et l'analyse de la carotte ; et M. Laugier a lu à la Société philomathique une observation intéressante sur la transformation qu'éprouve le suc de cette racine par la fermentation.

Les racines de carotte étant convenablement nettoyées, on a formé une pulpe au moyen de la râpe ; on a obtenu, par l'expression, un suc que nous allons d'abord examiner.

Ce suc a une odeur particulière qui lui est propre, sa saveur est douceâtre ; il est, pour ainsi dire, opaque ; on ne parvient que difficilement à l'éclaircir par la filtration ; il rougit faiblement la teinture de tournesol ; il précipite abondamment par l'acétate de plomb ; le précipité recueilli, délayé dans de l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, a fourni un liquide, qui, évaporé, n'a donné aucuns cristaux ; mais a laissé un produit visqueux, qui ne paraît contenir d'autre acide végétal que l'acide malique. Le suc de carotte étant brûlé, le résidu salin s'est trouvé composé de chaux et de potasse combinées avec les acides phosphorique, hydrochlorique, carbonique ; ce dernier acide provient de la décomposition des matières végétales par la chaleur. Ce suc, chauffé jusqu'à l'ébullition, se clarifie par une chaleur voisine de 100° c. ; il se sépare alors des flocons albumineux très-abondans. Ces flocons albumineux, séparés du liquide au moyen du filtre, ont arrêté d'abord notre attention. Leur coloration en jaune et l'odeur bien marquée qu'ils conservent, annoncent évidemment qu'ils ne

contiennent pas seulement de l'albumine pure. Traités par de l'alcool à 40°, ce liquide prend une teinte jaune très-agréable; par l'évaporation des liqueurs alcooliques, on a obtenu deux produits distincts.

1° Un corps gras résinoïde, d'une consistance à demi liquide;

2° Des cristaux aiguillés ayant tous les caractères de la mannite.

M. Laugier a annoncé que la mannite ne se trouvait dans le suc de la carotte que par suite de l'altération de ce suc; le fait précédent paraît ne pas s'accorder avec cette remarque : cependant, comme dans les opérations que nous avons successivement recommencées, nous n'avons pas toujours obtenu de la mannite cristallisée, on pourrait supposer que le suc des racines dont on a extrait immédiatement ce principe, avait déjà subi quelque altération par la conservation des racines. On a opéré dans les mois de janvier et février.

Le corps gras résinoïde paraît évidemment composé de plusieurs principes immédiats qu'une analyse exacte pourrait isoler; il est d'une belle couleur jaune rougeâtre, d'une consistance molle; sa saveur est très-marquée, et son odeur rappelle exactement celle de la carotte. Il paraît que cette substance est le principe de la couleur, de la saveur et de l'odeur particulière de cette racine. Le marc de carottes épuisé par l'eau, cède encore cette matière jaune à l'alcool, à l'aide de la macération; cependant la plus grande partie est entraînée dans le suc lors de son expression; il paraît qu'elle est facilement dissoute ou plutôt tenue en suspension à la faveur du principe sucré et de l'albumine; en effet,

lorsqu'elle est isolée on ne parvient plus à la mélanger avec de l'eau sans intermède.

Cette matière jaune est très-soluble dans les corps gras et dans l'éther ; ce dernier liquide offre un bon moyen de la séparer des corps étrangers qu'elle peut contenir, notamment du principe sucré.

Les flocons albumineux, épuisés par l'alcool et l'éther, ont alors une couleur blanche, et toutes les propriétés qui conviennent à de l'albumine coagulée.

Le suc de carotte, éclairci par l'ébullition et filtré, avait une saveur sucrée très-marquée, une couleur jaune ambrée : comme il était très-vraisemblable que ce produit était une combinaison ou un mélange de matière gommeuse, on l'a traité par de l'alcool à 40°; en effet, une matière brune, visqueuse, a refusé de se dissoudre, quelque quantité d'alcool qu'on ait employée.

L'alcool avait contracté une teinte jaune ambrée; on a distillé cet alcool à une chaleur modérée ; le résidu est resté clair, épais comme de la mélasse, mais beaucoup moins coloré, ayant une saveur sucrée assez agréable et un peu acide ; quoique très-concentrée, cette matière n'a pas cristallisé.

Voulant nous assurer si ce principe sucré était susceptible de fermenter, nous en avons délayé une partie dans une quantité suffisante d'eau, et nous y avons ajouté de la levure de bière; à l'aide d'une chaleur convenable, il s'est établi une fermentation assez vive, et on a obtenu de l'alcool par distillation. Désirant aussi nous assurer quel genre d'altération éprouverait le principe sucré dissous dans une quantité d'eau suffisante pour le ramener à la densité naturelle du suc, on a formé

cette solution. On voulait voir si, soustrait à l'influence du principe gommeux, il éprouverait encore la transformation en mannite. Pendant trois ou quatre jours on n'aperçut aucun changement dans l'état du liquide ; mais au bout de huit jours, la température étant maintenue alors à 20° c., les premiers signes d'une fermentation se manifestèrent ; elle marcha lentement et continua plusieurs jours. Quand elle parut terminée, on distilla et on obtint de l'alcool ; il s'était formé un dépôt d'une matière blanche, insoluble, faiblement azotée.

Le liquide privé d'alcool fut évaporé lentement ; on obtint un résidu peu abondant, de couleur foncée, qui n'avait plus aucune saveur sucrée, et qui n'a fourni aucun indice de mannite.

La partie du suc évaporé qui a refusé de se dissoudre dans l'alcool peut facilement être dissoute dans l'eau ; ce caractère paraissait nous indiquer que ce principe n'était qu'une variété de gomme ; mais d'autres expériences nous forcent d'abandonner cette opinion.

En effet, si on traite ce résidu insoluble dans l'alcool à 40° par de l'alcool à 25°, ce véhicule exerce sur lui une action dissolvante, il en sépare la partie la plus colorée ; évaporé, il laisse un produit encore sensiblement sucré, qui donne de l'azote par la distillation en vase clos. Cette matière paraît être un mélange de matière sucrée et d'un principe azoté fermentescible, mais nous n'avons pu les séparer.

Si, sur la partie insoluble dans l'alcool à 25°, on fait agir successivement de l'alcool de plus en plus faible, on obtient un précipité blanc assez abondant, qui est

alors tout-à-fait insoluble dans l'eau pure, même à l'aide de la chaleur.

Les alcalis et les acides en solution affaiblie dissolvent assez facilement ce principe, mais non complètement en formant des solutions gélatineuses. Cette matière étant brûlée en vase clos, ne donne point de traces d'ammoniaque ; elle répand des fumées piquantes, analogues à celles que répand la gomme dans des circonstances semblables.

La propriété la plus remarquable de cette matière, c'est d'être tenue en dissolution à l'aide du principe sucré du suc de carottes, et de retenir assez fortement ce principe sucré pour ne point le laisser dissoudre dans de l'alcool concentré. Cette matière peut encore être séparée par une méthode différente, mais avec une toute autre apparence.

Si on abandonne à lui-même du suc de carottes privé de son albumine par le moyen de l'ébullition, après quelques jours il répand une légère odeur de vinaigre, et prend une consistance à peu près semblable à celle du blanc d'œuf. Arrivé à cette période d'altération, il est alors dans un état d'indifférence de décomposition fort remarquable. On a conservé ce suc pendant plus de trois mois, exposé à tous les changemens de température, soumis à l'action ordinairement destructive de l'alternative de la gélée et d'une température plus élevée, ses caractères physiques n'ont pas sensiblement changé ; la proportion d'acide acétique développé ne paraît pas s'accroître. Cet état passif paraît occasioné par la matière insoluble dans l'eau, mais dissoute à l'aide du principe sucré dont nous avons parlé ; car quand on a privé,

par de l'alcool à 40°, le suc de carottes de la plus grande partie de cette matière, on a vu que le principe sucré subissait alors très-facilement la fermentation alcoolique. C'est encore l'influence de cette matière qui paraît déterminer le changement du principe sucré en mannite; car on a vu que cette transformation n'avait pas lieu quand on agissait sur le principe sucré isolé dissous dans l'eau.

Le suc altéré, porté à la chaleur de l'ébullition, n'éprouve point de changement.

Si, sur le suc altéré, on verse un excès d'alcool pur, on obtient un précipité abondant de flocons gélatineux, qui n'ont point les mêmes caractères physiques que cette matière insoluble que nous avons décrite, mais qui sont bien identiques avec elle sous le point de vue chimique. Si on fait évaporer la solution alcoolique, on obtient des cristaux de mannite.

On voit que la matière qui était tenue en dissolution à l'aide du principe sucré, devient libre lors de son altération, et communique au suc la consistance visqueuse qu'on observe.

Une altération semblable à celle qu'on vient de décrire s'observe souvent dans les liquides organiques qui deviennent filans; il est très-probable qu'elle est toujours due à la présence d'un principe sucré, et de cette matière que des circonstances favorables nous ont permis d'isoler, malgré les difficultés présentées par ce caractère de solubilité dans le principe sucré. On peut penser avec quelque fondement qu'elle doit se rencontrer dans un très-grand nombre de végétaux, et qu'elle peut jouer un rôle important dans les transformations organiques.

On a traité des carottes pour savoir si elles contenaient de l'amidon, mais on n'a pu en isoler qu'une proportion extrêmement faible eu égard à la quantité de racines employée ; quelques expériences avaient même paru donner des résultats négatifs, mais les proportions de ce principe peuvent être variables suivant la racine employée. C'est un rapprochement physiologique qui n'est pas sans intérêt que cette très-petite proportion d'amidon, qui paraît suppléée par un autre principe qui a avec lui quelques caractères physiques communs, l'acide pectique, que nous allons maintenant examiner.

Le marc de carottes dont on a extrait le suc, étant bien lavé à l'eau distillée, ne donne plus alors aucun signe d'acidité ; mais si, comme l'a fait M. Braconnot, on traite ce marc par une eau de potasse étendue, à l'aide de l'ébullition, on obtient une solution gélatineuse qui précipite abondamment par l'hydrochlorate de chaux. Ce précipité calcaire étant bien lavé et traité par de l'acide hydrochlorique faible, en excès, on obtient, au moyen de lavages, une gelée ayant tous les caractères de l'acide que M. Braconnot a nommé *acide pectique*. Ce corps est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante ; insoluble dans les acides tant minéraux que végétaux ; mais il se dissout très-bien dans les alcalis qu'il sature sensiblement. En suivant le procédé de M. Braconnot, on a obtenu de l'acide pectique, toujours plus ou moins coloré suivant les racines employées. Voulant en avoir de parfaitement blanc pour faire des essais chimiques, on a employé divers procédés pour sa préparation. Nous allons donner un de ces moyens avec détail.

Si, au lieu de précipiter le pectate de potasse (obtenu par l'action d'une solution de potasse sur le marc de carottes) par l'hydrochlorate de chaux, on le précipite par l'hydrochlorate de baryte, on obtient un pectate de baryte insoluble qui, pressé entre des papiers joseph, se dessèche avec la plus grande facilité. Si on traite ce pectate par l'acide sulfurique en excès, on obtient du sulfate de baryte et de l'acide pectique qui lui reste intimement mélangé; mais si on fait bouillir ce précipité avec de la potasse caustique, il se forme du pectate de soude soluble qu'on peut séparer par filtration du sulfate de baryte. En précipitant par l'acide hydrochlorique en excès le pectate de soude, et en lavant le précipité, on obtient ainsi de l'acide pectique parfaitement blanc et très-pur.

Dans les procédés indiqués pour la préparation de l'acide pectique, l'emploi d'eau pure (distillée ou de pluie) qui est indispensable pour faire les lavages, rend cette opération embarrassante et presque impraticable ailleurs que dans un laboratoire de chimie; comme cet acide a été indiqué pour divers usages, nous avons cherché à trouver un moyen qui pût dispenser de l'eau pure; celui qu'on va décrire nous a toujours très-bien réussi, et on a obtenu dans toutes les opérations des produits beaucoup plus blancs que par les procédés connus.

On a pris des carottes de Flandre, variété jaune; après les avoir râpées et exprimées, on a lavé le marc avec de l'eau ordinaire jusqu'à ce qu'elle sorte limpide; on a formé ensuite une bouillie claire avec le marc et de l'eau contenant du bi-carbonate de potasse (cinq parties de bi-carbonate pour 100 parties de marc exprimé). On

a soumis à l'ébullition le temps ordinaire, puis passé avec expression; on a ainsi obtenu une liqueur très-chargée de pectate de potasse d'où il a été facile d'extraire l'acide pectique en précipitant ce pectate par un excès d'hydrochlorate de chaux, en lavant et traitant ce pectate insoluble par de l'eau aiguisée avec de l'acide hydrochlorique, puis lavant avec de l'eau pure. On obtient ainsi de l'acide pectique beaucoup plus blanc que lorsqu'on emploie la potasse caustique.

Si on recherche un procédé très-économique pour obtenir de l'acide pectique, on peut substituer au bi-carbonate de potasse, le carbonate de soude, n'ajouter pour une première décoction qu'une proportion faible de ce sel, la même quantité, par exemple, de carbonate cristallisé que nous avons indiquée de bi-carbonate de potasse; on obtient de même un pectate très-concentré, qui peut fournir immédiatement de l'acide pectique très-blanc, ou par l'addition d'un acide ou d'un autre corps précipitant. Pour obtenir la quantité totale d'acide pectique, on fait de nouvelles décoctions avec des quantités successivement plus grandes de carbonate de soude.

Après avoir détaillé les divers modes de préparation de l'acide pectique, il nous reste à parler des changemens remarquables que cette matière éprouve sous l'influence des alcalis.

Si on ajoute dans de l'acide pectique gélatineux, contenu dans un petit creuset de platine, un excès de potasse caustique, et qu'on chauffe doucement en agitant, le mélange ne tarde pas à se liquéfier et à prendre une couleur brunâtre. Si on évapore doucement le liquide, on observe que lorsque l'eau est chassée, la matière saline

qui reste dans le creuset reprend assez promptement une couleur blanche, quand l'opération est bien conduite et quand la chaleur a été bien ménagée.

La matière blanche qui reste dans le creuset se dissout très-bien dans l'eau, l'alcali est presque entièrement saturé; si, à cette dissolution, on mêle de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle devienne très-légèrement acide, on remarque d'abord un dégagement d'acide carbonique et aucune précipitation d'acide pectique. Si on ajoute alors du nitrate d'argent, il se forme un précipité abondant d'une poudre blanche, grenue et comme cristalline, et qui, exposée encore humide à la lumière, devient légèrement rosée. Une certaine quantité de ce précipité d'argent, traitée avec de l'acide hydrochlorique, a fourni du chlorure d'argent, qui, bien lavé, ne contenait rien de végétal. Le lavage, évaporé à une très-douce chaleur, s'est légèrement coloré en jaune sur la fin de l'évaporation, en même temps quelques vapeurs d'acide hydrochlorique se sont fait sentir. Cette liqueur a fini par se convertir, à l'aide d'une évaporation à l'étuve, en cristaux blancs, parfaitement transparens, et sans un atome d'eau-mère, si ce n'est une légère trace jaune sur la capsule du sel. Ces cristaux avaient la forme de colonnes carrées sans pyramides, et quelques-uns étaient formés de la réunion de plusieurs. Ces cristaux dissous précipitaient l'eau de chaux et tous les sels calcaires solubles : or, ces propriétés et toutes celles que nous avons observées dénotent évidemment l'acide oxalique.

D'autre part, une certaine quantité d'acide pectique, bouilli avec du lait de chaux en excès pendant environ une heure, a perdu son état gélatineux. La matière

recueillie sur un filtre, s'est dissoute ensuite avec la plus grande facilité et à froid dans l'acide nitrique faible ; il n'est resté que quelques flocons brunâtres qui, étant secs, brûlaient sur des charbons ardens à la manière du bois. La solution nitrique, mêlée à quelques gouttes d'ammoniaque, a formé un précipité floconneux blanchâtre, un peu gélatineux, mais qui était loin d'égaler en volume celui de l'acide pectique employé. Ce précipité a pris une couleur brune en séchant ; mis sur des charbons ardens il brûle sans fumée, et laisse du carbonate calcaire. On ne peut dire s'il s'est formé ici de l'acide oxalique comme dans l'expérience précédente ; mais on peut assurer que l'acide pectique a été détruit.

C'est une chose assez remarquable, que cette transformation d'acide pectique en acide oxalique, sous l'influence d'une action alcaline assez faible ; on peut admettre deux explications de ce phénomène : 1° l'action d'un alcali sur l'acide pectique peut être assimilée à l'action de l'acide nitrique sur le même corps. Il produit un dérangement dans ses élémens ; de là, formation du composé qui paraît être un des derniers dans l'échelle organique, l'acide oxalique. 2° Il est une autre explication qui réunit peut-être plus de probabilités en sa faveur. Si l'on compare les caractères chimiques des acides pectique et oxalique, on y trouve souvent une assez grande ressemblance, par rapport à l'insolubilité de leurs sels. On pourrait admettre que l'acide pectique est un composé d'acide oxalique et d'une matière gélatineuse qui lui est intimement associée ; l'action de la potasse se bornerait alors à détruire cette matière gélatineuse, et à se combiner avec l'acide oxalique, qui

conserve plus de fixité en s'unissant avec cet alcali ; mais cette hypothèse ne sera entièrement vérifiée que lorsqu'on pourra réussir à isoler cette matière gélatineuse, et à former de l'acide pectique en la combinant avec l'acide oxalique : on a fait quelques essais pour y parvenir ; il faut dire qu'ils n'ont pas réussi.

Le marc de carottes, lavé à plusieurs reprises, n'offre, comme on l'a vu, aucun caractère d'acidité ; tandis que la gelée, qu'on en extrait par le moyen de la potasse et d'un acide successivement employés, possède une saveur aigrelette, rougit les couleurs bleues végétales et sature les bases. Ces propriétés pourraient bien n'être dues qu'à l'acide oxalique ; mais à coup sûr elles ne sont pas dues à l'acide employé pour la séparation, comme on était d'abord porté à le penser ; car, quand on a fait brûler l'acide pectique avec la potasse, on n'a plus retrouvé de traces sensibles d'acide muriatique employé à sa préparation.

L'analyse des sels contenus dans le marc de carottes épuisé par la potasse ou son carbonate nous a donné, en petites proportions, du carbonate de chaux et du phosphate de la même base ; il n'y existe aucune trace de sulfate et infiniment peu de muriate.

Si les propriétés acides de l'acide pectique sont dues à l'acide oxalique, il faut que ce dernier acide existe dans la racine de cette carotte, combiné avec une base quelconque, et que la présence de la matière organique avec laquelle il forme l'acide pectique favorise sa séparation par le moyen d'un alcali. Cette opinion paraît assez vraisemblable, si on remarque que les carbonates saturés, qui n'ont qu'une faible action alcaline, dégagent

plus facilement l'acide pectique qu'un alcali caustique, et si on fait attention qu'il se trouve de la chaux dans le suc exprimé. On pourrait admettre encore que la force alcaline, quelque faible qu'elle soit, suffit pour faire développer de l'acide pectique dans le marc de carottes, par l'intermède de l'eau et à l'aide de la chaleur.

En parlant de l'état sous lequel l'acide pectique se rencontre dans les végétaux, je saisis cette occasion pour exprimer ici les vues que j'ai souvent développées dans mes Cours, et dont j'ai parlé brièvement dans quelques-uns de mes Mémoires sur la formation des principes immédiats acides.

J'ai pensé que, dans un grand nombre de cas, le développement des acides dans les végétaux avait pour cause principale la présence des alcalis. On y trouve en effet presque toujours les acides neutralisés en tout ou en partie par divers alcalis, tels que la chaux, la potasse, la soude, la magnésie, et quelquefois aussi par des alcalis végétaux; et je ne sache pas qu'on ait encore trouvé ces derniers à nu dans le règne végétal.

Celui des alcalis qui joue le plus grand rôle à cet égard est assurément la chaux, parce qu'elle est plus généralement répandue et plus abondante à la surface de la terre, et qu'elle attire puissamment les acides. Il est vrai qu'elle n'entre pas à l'état de chaux dans le règne organique, mais bien à l'état de carbonate, qui, sans exercer d'action délétère sur les végétaux, conserve cependant assez de force alcaline pour déterminer la formation des acides, et particulièrement de l'acide oxalique qu'elle préfère à tous les autres.

L'on peut, ainsi que je l'ai dit ailleurs, expliquer par

là l'effet des marnes calcaires sur les végétaux. Immédiatement après son introduction dans les organes des plantes, le carbonate de chaux détermine le développement d'un acide qui le décompose, et met à nu son acide carbonique, lequel, à l'aide de la lumière, tourne au profit de la nature végétale. De là, on peut conclure que les marnes calcaires remplissent à la fois deux fonctions importantes, savoir, la division du sol et la nutrition des plantes.

RÉSUMÉ.

Le suc de carottes contient : de l'albumine qui entraîne avec elle,

1° Une matière grasse résineuse, d'une belle couleur jaune; 2° de la mannite;

Un principe sucré difficilement cristallisable;

Une matière organique, qui est tenue en dissolution à l'aide du principe sucré;

De l'acide malique.

Le résidu salin provenant de la décomposition du suc est formé de chaux et de potasse combinées avec les acides phosphorique, hydrochlorique, carbonique; ce dernier résultant de la décomposition des matières organiques.

Le marc, épuisé par l'eau froide, contient : de la fibre végétale; de l'acide pectique, ou le principe dont il procède, en supposant qu'il n'y soit pas tout formé. Le résidu salin de la combustion du marc est formé de phosphate et de carbonate de chaux. La matière sucrée, privée du principe insoluble qui est dissous à sa faveur, est susceptible de fermentation alcoolique; elle perd

cette propriété sous l'influence de ce principe, mais elle éprouve la transformation en mannite.

L'acide pectique, chauffé dans un creuset avec un excès de potasse, fournit de l'acide oxalique.

On peut employer l'eau ordinaire pour les lavages du marc de carottes. Si on substitue aux alcalis caustiques leurs carbonates, on obtient ainsi de l'acide avec plus de facilité et dans un plus grand état de pureté.

Recherches *sur la structure des métaux.*

Par M. Félix Savart.

Jusqu'ici les métaux fondus avaient été considérés comme les substances solides qui approchaient le plus des conditions de l'homogénéité; on les regardait comme des assemblages d'une infinité de petits cristaux réunis entre eux sans ordre et comme au hasard, et l'on était loin de soupçonner que, dans une masse quelconque de métal, il pouvait y avoir des différences d'élasticité et de cohésion aussi grandes et peut-être plus grandes que celles qu'on observe dans un corps fibreux tel que le bois.

Neanmoins l'expérience montre que des lames circulaires de métal bien égales d'épaisseur, coulées en moules ou taillées dans de grandes masses, ou enfin prises dans des feuilles laminées, se comportent toujours, par rapport aux vibrations sonores, comme si elles eussent appartenu à un corps fibreux ou régulièrement cristal-

lisé : ainsi, lorsqu'on cherche à leur faire produire le mode de division qui se compose de deux lignes croisées rectangulairement, on reconnaît bientôt que leur structure intime n'est pas la même dans toutes les directions ; car ce mode de division ne peut s'y établir que dans deux positions déterminées et presque toujours sous la forme de courbes hyperboliques qui s'accompagnent de sons plus ou moins éloignés l'un de l'autre, quelquefois d'une quantité presque insensible, et quelquefois d'une tierce, d'une quarte et même d'une quinte. Des lames d'or, d'argent, de cuivre, de zinc, de fonte de fer, de fer forgé ou laminé, d'étain, de plomb, de bismuth, d'acier, d'antimoine et d'un grand nombre d'alliages de ces diverses substances, tels que le laiton, le métal des cloches, des timbres, etc., ont paru présenter des phénomènes tout-à-fait analogues à ceux des lames de bois ou de cristal de roche diversement inclinées autour des axes d'élasticité ou des directions de clivage.

Ces expériences ayant été répétées un grand nombre de fois et dans des circonstances très-différentes, on peut donc regarder comme positif qu'une lame de métal se comporte toujours comme si elle eût appartenu à un système cristallisé ; mais suit-il de cette propriété qu'en effet les métaux soient cristallisés régulièrement? Cette difficulté peut être résolue par le moyen même qui l'a mise en évidence ; en effet, le caractère distinctif des corps cristallisés consistant en ce que leur structure se retrouve exactement la même pour toutes les parties d'un même plan et pour des plans parallèles pris dans une direction quelconque par rapport aux faces du cris-

tal, il est clair que, pour reconnaître si un corps est cristallisé régulièrement, il suffit, 1° d'y tailler diverses lames circulaires de même diamètre et de même épaisseur prises dans un même plan, et de voir si leurs modes de division sont parallèles entre eux et font entendre les mêmes sons ; 2° d'y prendre plusieurs lames parallèles, et de voir également si leurs modes de division se correspondent, et enfin s'ils s'accompagnent des mêmes sons. En conséquence j'ai taillé dans un cylindre de plomb, qui pesait environ 15 k., plusieurs lames de même dimension, dont la 1re, la 3me, la 5me, la 7me et la 9me étaient perpendiculaires à l'axe du cylindre, tandis que la 2me, la 4me, la 6me et la 8me, prises entre les précédentes, passaient par cet axe même et étaient contenues dans un même plan ; ensuite, après avoir fait préalablement tous les repères convenables pour pouvoir reconnaître les relations de position de toutes ces lames, j'ai tracé sur chacune d'elles les deux figures acoustiques qu'elle produisait, et j'ai noté les sons qui correspondaient à ces figures. J'ai reconnu ainsi, 1° que les modes de division de toutes les lames comprises dans le plan qui passait par l'axe du cylindre étaient loin d'être les mêmes et de s'accompagner des mêmes sons ; 2° que les modes de division des lames perpendiculaires à l'axe ne se correspondaient pas non plus, qu'ils étaient très-différens, et qu'il s'en fallait aussi de beaucoup qu'ils s'accompagnassent des mêmes sons. Cette expérience ayant été répétée plusieurs fois tant sur le plomb que sur l'étain, et ayant toujours donné les mêmes résultats, il faut en conclure qu'une masse de métal, considérée dans son ensemble, ne possède pas les propriétés d'un corps cristal-

lisé régulièrement, quoique chacune des lames qu'on y peut tailler se comporte comme si elle eût appartenu à un corps de cette espèce.

(La figure 1re représente l'ensemble de ces disques, supposés dans la position où ils se trouvaient lorsqu'ils faisaient partie de la masse cylindrique, et les différens numéros de la figure 2me offrent les modes de division de chacun d'eux avec les sons correspondans : la direction de l'axe du cylindre est indiquée par la ligne *xy* dans tous les disques pairs, et la projection de leur plan sur le plan de ceux qui portent les numéros impairs, l'est par la ligne *lm*. Toutes ces lames avaient 6 cent. de diamètre et 4 millim. d'épaisseur ; elles résonnaient avec une très-grande facilité.)

De même si l'on examine les modes de division d'une lame circulaire de métal dont le diamètre soit de un à deux décimètres, qu'ensuite on la divise en plusieurs autres petites lames également circulaires, on trouve que ces dernières diffèrent plus ou moins entre elles, tant par la disposition de leurs modes de division que par les sons qu'elles font entendre, et que rarement les lignes nodales de l'une sont parallèles à celles de l'autre. La figure 3me présente les résultats d'une expérience de cette espèce faite sur une lame circulaire de plomb, et la figure 4me ceux d'une expérience analogue faite sur une lame rectangulaire du même métal.

Ces faits et beaucoup d'autres du même genre que je pourrais rapporter montrent nettement que les métaux ne possèdent pas une structure homogène, mais qu'ils ne sont pas non plus cristallisés régulièrement. Il ne reste donc qu'une supposition à faire, c'est qu'ils possèdent

une structure semi-régulière, comme si, au moment de la solidification, il se formait dans leur intérieur plusieurs cristaux distincts, d'un volume assez considérable, mais dont les faces homologues ne seraient pas tournées vers les mêmes points de l'espace. Dans cette idée, les métaux seraient comme certains cristaux groupés, dont chacun, considéré en particulier, offre une structure régulière, tandis que la masse entière paraît tout-à-fait confuse.

Cette manière d'envisager le phénomène se trouve appuyée par l'observation directe de quelques-unes des circonstances qui accompagnent la solidification des métaux; ainsi, si l'on examine attentivement la surface d'une masse de plomb qui est sur le point de se solidifier, on aperçoit, dans quelques points de son étendue, de petits sillons rectilignes qui ont quelquefois plusieurs centimètres de longueur, qui paraissent dirigés au hasard et qui sont toujours coupés rectangulairement par un grand nombre d'autres sillons du même genre, mais beaucoup plus courts, de telle sorte que toute la surface du métal paraît bientôt entièrement couverte de ce singulier réseau dont la production indique évidemment une sorte de régularité dans l'arrangement des parties sous-jacentes. En effet, si l'on opère sur une masse de plomb un peu considérable, par exemple, de 12 à 15 kil., que l'on saisisse l'instant où la couche solidifiée n'a guère que 5 à 6 millim. d'épaisseur, qu'on la perce avec un fer rouge, et qu'on renverse le vase subitement, de manière à faire écouler la partie du métal qui est encore liquide, la face intérieure de la couche solide présentera une multitude de petits cristaux octaèdres

arrangés par files parallèles et croisées rectangulairement, qui formeront un plus ou moins grand nombre de systèmes distincts, correspondant, pour la position, aux systèmes de petits sillons qu'on avait aperçus sur la face opposée de la croûte solide.

Vus à la loupe, les petits cristaux qui composent chacun de ces systèmes, paraissent être groupés autour de trois droites qui se coupent rectangulairement, et ils sont arrangés de manière que leurs axes se trouvent parallèles à ces droites elles-mêmes : ainsi ils ne se touchent ou ils ne paraissent se toucher que par leurs angles solides. Maintenant si l'on imagine que les trois droites de chaque système peuvent affecter une direction qui paraît indéterminée par rapport à celle des droites des systèmes voisins, on aura une idée assez nette de la cristallisation semi-régulière d'une masse de plomb. On obtient des résultats analogues avec le cuivre, l'étain et le zinc. Il est à remarquer que ces systèmes sont bien plus étendus quand les métaux ont été maintenus en fusion pendant long-temps, ou quand ils ont été fondus à diverses reprises.

Une conséquence naturelle de cette structure, c'est que les différences d'élasticité d'une même substance paraîtront en général d'autant plus grandes que les lames circulaires qui serviront à les mettre en évidence auront un diamètre plus petit, puisque le nombre des systèmes cristallins que ces lames contiendront sera d'autant moindre, que leur diamètre sera moins grand. C'est aussi ce que l'expérience confirme parfaitement. Ainsi il est bien rare qu'il y ait un intervalle de plus d'un demi-ton entre les deux sons d'une lame de plomb,

d'étain ou de zinc de 12 à 15 cent. de diamètre, tandis que cet intervalle est fréquemment d'une quarte dans des lames de même substance, lorsque leur diamètre n'excède pas 3 à 4 cent. Par la même raison, une masse de métal, étudiée par le même procédé, paraîtra en général posséder une structure d'autant plus régulière que ses dimensions seront moins considérables. On peut lire, dans la figure 5me, les résultats d'une expérience de cette espèce faite sur un petit cylindre de plomb dont le diamètre était de 3 cent.,8.

Maintenant qu'il paraît bien établi que les métaux fondus sont des assemblages de cristaux arrangés régulièrement et disposés par systèmes distincts et diversement inclinés les uns sur les autres, il ne reste plus qu'à rechercher comment cette disposition peut donner à ces substances des propriétés analogues à celles qu'on observe dans les corps cristallisés par lames superposées, mais cette recherche présente des difficultés qu'il ne sera pas facile de lever : néanmoins comme j'ai fait quelques tentatives à ce sujet, je vais en donner une idée.

Je suppose qu'on prenne deux lames circulaires de bois, d'égale épaisseur, contenant dans leur plan les axes de plus grande et de moyenne élasticité, et qu'on les colle ensemble de manière que les axes de même espèce, dans les deux lames, laissent entre eux un angle plus ou moins ouvert ; il est clair que ces systèmes de lames croisées pourront donner une idée de ce qui doit arriver dans les métaux. La marche du phénomène est alors très-simple ; car les modes de division sont à très-peu près les mêmes que dans chacune des lames prises séparément : c'est-à-dire que l'un des deux se compose

de deux lignes croisées rectangulairement et l'autre de deux branches d'hyperbole; mais avec cette particularité que l'une des lignes nodales du système rectangulaire se place toujours sur la ligne qui divise en deux l'angle que les fibres du bois forment entre elles, et que l'une des asymptotes de la courbe hyperbolique paraît être sensiblement parallèle à la direction des fibres de l'une des lames, tandis que la seconde l'est aux fibres de l'autre lame. On obtiendrait des résultats tout-à-fait analogues par le croisement de deux lames quelconques qui contiendraient au moins l'un des axes d'élasticité, c'est-à-dire, dans lesquelles l'un des systèmes nodaux serait formé par deux lignes croisées rectangulairement. Si l'une des deux lames ne contient aucun des axes dans son plan, alors les systèmes nodaux ne se composent que de branches d'hyperbole, et la position qu'ils prennent est intermédiaire à celle qu'ils affectaient dans chacune des lames considérée isolément. Il semble donc qu'on puisse conclure de là que, de quelque manière que des corps qui possèdent trois axes rectangulaires et inégaux d'élasticité soient réunis entre eux, leur assemblage jouit aussi de la propriété de présenter trois axes d'élasticité.

En général, il ne paraît pas qu'il y ait une grande différence entre la structure des lames de métal qui ont été taillées dans de grandes masses, et celles des lames de même substance qui ont été fondues dans des moules propres à leur faire prendre de suite la forme circulaire: parmi les premières comme parmi les secondes, il s'en trouve dont les deux sons laissent entre eux un intervalle qui quelquefois est très-petit, tandis que d'autres

fois il embrasse plusieurs tons ; et ces derniers offrent ceci de remarquable, que la substance dont se compose le moule dans lequel on les coule, que la position du jet à leur circonférence ou à leur centre, que la direction verticale, diversement inclinée ou horizontale du moule, ne paraissent influer en rien sur leur état élastique ; c'est-à-dire qu'on y retrouve toujours un sens de plus grande résistance à la flexion, ainsi que les deux modes de division affectant des positions déterminées et s'accompagnant de sons différens. Il ne m'a pas paru qu'un refroidissement subit, ni qu'un courant électrique qui traversait la lame suivant une de ses diamétrales, tandis que le métal était en fusion, exerçassent non plus une influence appréciable sur la disposition générale du phénomène ; mais il n'en est pas de même d'une suite de petits chocs imprimés au moule, tandis que le métal se solidifie : cette dernière action ne manque presque jamais de troubler la formation des systèmes cristallins et de déterminer une uniformité d'élasticité assez grande pour que les lames circulaires qui ont subi cette altération ne fassent plus entendre qu'un seul son, et que le système nodal composé de deux lignes croisées n'y occupe plus une position déterminée. Il serait aussi curieux qu'important d'examiner si les métaux, dont la cristallisation a été ainsi troublée, sont aussi tenaces que dans le cas contraire, et de voir s'ils n'acquièrent pas quelques propriétés nouvelles qui les rendraient plus faciles à employer dans certaines opérations des arts.

Plusieurs causes, telles que l'écrouissage, le laminage, le recuit, peuvent altérer à divers degrés la distribution de l'élasticité des métaux ; mais aucune de ces causes ne

paraît de nature à ramener ces substances à un état qui les rapproche des conditions de l'homogénéité. Par exemple, des disques circulaires de plomb, de cuivre, d'étain, de laiton, diminués des trois quarts de leur épaisseur par le moyen du marteau, ont paru conserver à très-peu près les mêmes propriétés qu'ils avaient lorsqu'ils sortaient d'être fondus; seulement leurs systèmes nodaux avaient un peu changé d'aspect et de place, mais les sons dont ils s'accompagnaient étaient encore sensiblement à la même distance l'un de l'autre.

Le laminage paraît produire des effets analogues, mais avec cette différence que les systèmes cristallins étant considérablement allongés par cette action, suivant deux directions perpendiculaires entre elles, il peut arriver que des lames d'une grande étendue présentent une structure qui se rapproche beaucoup de la régularité. Je citerai pour exemple une feuille de zinc de sept à huit décimètres de longueur et de trois ou quatre de largeur, dans laquelle j'ai taillé dix ou douze lames circulaires, de même diamètre, qui affectaient les mêmes modes de division, semblablement dirigés, par rapport aux côtés de la lame, et s'accompagnant des mêmes sons; de telle sorte qu'on aurait pu penser que cette feuille de métal était cristallisée régulièrement dans toute son étendue.

L'intervalle qui existait entre les deux sons de chacune de ces lames circulaires était d'un demi-ton mineur; l'un des modes de division, fig. 6, se composait de deux lignes croisées rectangulairement, et l'autre de deux branches d'hyperbole auxquelles les lignes précédentes

servaient d'axes : en un mot, elles se comportaient comme si elles eussent appartenu à un corps possédant trois axes rectangulaires et inégaux d'élasticité, dont l'un des axes aurait été compris dans le plan même des lames. Cette grande régularité de structure m'a permis de déterminer directement le rapport des élasticités suivant les directions des axes de l'hyperbole nodale au moyen de deux petites verges *a* et *b*, de même longueur et de même largeur, taillées parallèlement à ces axes, et auxquelles je faisais produire un même mode de mouvement transversal. Celle de ces verges qui était parallèle au premier axe de l'hyperbole ou à la direction de moindre élasticité, donnait le son $ut = 1$, celle qui était parallèle au second axe faisait entendre le son $mi_1^b, = 1,2$, plus aigu d'une tierce mineure. En élevant ces nombres au carré, pour avoir la résistance à la flexion suivant les deux directions, l'on obtient 1 pour la première et 1,44 pour la seconde, quoique, dans les lames circulaires, l'intervalle entre les sons des deux systèmes nodaux ne fût que d'un demi-ton mineur. Pour rendre ce résultat tout-à-fait exempt d'incertitude, j'ai cru devoir déterminer directement la résistance à la flexion dans ces deux verges, par le moyen de poids suspendus à l'une de leurs extrémités, tandis qu'elles étaient fixées par l'autre entre les mâchoires d'un étau qui les maintenait originairement dans une direction horizontale. Le poids restant constant, les arcs de flexion ont paru à très-peu près comme 1 et 1.48, au lieu de 1.44 obtenu par la méthode des vibrations : erreur qui est tout-à-fait de l'ordre de celles que comportent les expériences de cette nature.

Ces recherches conduisent à ce résultat, que les différences de résistance à la flexion suivant diverses directions d'une même masse de métal, peuvent être beaucoup plus grandes que dans certains bois, tels que le chêne, le hêtre, etc., puisqu'on rencontre des lames circulaires de métal dont les deux sons diffèrent d'une quinte, et que, dans les bois que nous venons de citer, l'intervalle entre les deux sons n'excède pas une tierce mineure pour les directions ou les différences d'élasticité sont les plus grandes; et cependant, comme nous l'avons établi précédemment, les élasticités extrêmes, dans le hêtre, sont entre elles comme 1 est à 16.

Quant à l'influence exercée par le recuit, elle paraît très-faible et peut-être nulle lorsque les métaux n'ont pas été écrouis; car divers disques de cuivre qui avaient été exposés pendant plusieurs heures à une température peu éloignée du point de fusion, faisaient encore entendre les mêmes sons qu'ils avaient produits avant cette opération. Mais il n'en est pas de même lorsque les lames ont d'abord été écrouies et qu'ensuite on les fait recuire: alors il arrive souvent que l'intervalle entre les deux sons varie un peu et qu'il survient quelques changemens dans la disposition des lignes nodales.

Il eût sans doute été important de déterminer pour les différens métaux, le plus grand écartement qu'il peut y avoir entre les deux sons que font entendre les lames circulaires qui en sont formées; mais je ne puis rien préciser à ce sujet, parce que cet écartement est d'autant plus grand que les métaux sont plus purs, et qu'il dépend d'ailleurs des particularités de l'acte de la solidifi-

cation, particularités qui sont encore entièrement inconnues; néanmoins cet écartement m'a paru en général plus considérable dans l'étain, le plomb et le zinc que dans le cuivre, le bismuth, le fer, l'antimoine et l'argent; et il est toujours très-petit dans les alliages. Ainsi les deux sons du cuivre jaune et surtout ceux du métal des timbres sont si près l'un de l'autre, qu'il est presque toujours impossible de les distinguer.

Les phénomènes que nous venons d'observer dans les métaux sont loin de leur être particuliers; on en retrouve d'analogues dans le verre, le soufre, la résine ordinaire, la résine copale, le succin, le plâtre, les ardoises, etc.; l'intervalle compris entre les deux sons propres à des lames circulaires formées de ces diverses substances, est toujours très-petit : il est fort rare qu'il surpasse un demi-ton majeur, aussi les deux modes de division, quoique affectant constamment une position fixe, diffèrent-ils assez peu l'un de l'autre pour se présenter presque toujours sous la forme de lignes nodales croisées rectangulairement. Il est à présumer, en un mot, qu'on découvrirait une hétérogénéité de structure presque dans toutes les substances solides, excepté peut-être dans celles qui ne sont que des dépôts de matières pulvérulentes, comme la craie, par exemple, qui paraît se rapprocher beaucoup des conditions de l'homogénéité. Parmi les corps que j'ai examinés jusqu'ici, je n'en ai trouvé qu'un seul, la cire d'Espagne, pour lequel le système de deux lignes nodales croisées à angle droit, pût se placer indifféremment dans toutes les directions; mais cette substance n'étant qu'un simple mélange de résine laque, de térébenthine et de cinabre, on conçoit que ce dernier corps, qui est

à l'état pulvérulent, doit empêcher les particules de la résine de s'arranger régulièrement.

Je terminerai ce Mémoire par une observation qui paraît applicable à tous les corps qui ne cristallisent pas régulièrement : c'est qu'immédiatement après qu'ils se sont solidifiés, ils résonnent en général avec beaucoup moins de facilité qu'ils ne le font quelques heures, quelques jours ou même quelques mois plus tard. Souvent même il arrive qu'un corps, qui d'abord ne produisait que des sons très-sourds et difficiles à obtenir, finit par vibrer avec une telle facilité et une telle énergie, que ses particules se désagrégent et qu'il saute en éclats à l'occasion du plus léger ébranlement. Il semble résulter de là que, pendant l'acte de la solidification, beaucoup de particules sont en quelque sorte surprises dans des positions dont elles tendent ensuite à s'écarter, et qu'elles ne parviennent à un état d'équilibre stable qu'après un temps qui est quelquefois fort long : ainsi, par exemple, si l'on coule dans un moule convenable une lame circulaire de soufre, et qu'on cherche à la faire résonner immédiatement après qu'elle est refroidie, on ne peut pas y réussir ; mais, au bout de quelques jours, on peut en tirer des sons plus ou moins sourds ; si alors on détermine le nombre des vibrations obtenues pour un mode de division quelconque, puis qu'on laisse la lame en repos pendant un ou deux mois, après ce temps écoulé, elle parle avec une facilité extrême, et de plus, pour le même mode de division, le nombre des vibrations est devenu plus considérable : le son peut ainsi s'élever de plus d'un ton. Il est bien connu que le soufre qui a été fondu ne recouvre pas, immédiatement après qu'il s'est solidifié,

les mêmes propriétés qu'il avait d'abord, mais on était loin de soupçonner qu'il lui fallût pour cela des mois entiers et peut-être un temps bien plus considérable.

Analyse *de l'arséniate de fer de Loaysa, près Marmato, province de Popayan.*

Par M. Boussingault.

Le fer arséniaté dont je donne ici l'analyse s'est rencontré dans un filon de fer hydraté aurifère (*paco*), qui existe dans le grunstein porphyrique décomposé de Loaysa. Ce minéral se présente en masses poreuses d'un vert très-pâle; sa poussière est blanche; mais, quand on la triture avec une dissolution de potasse caustique, elle prend une couleur jaune de rouille: au chalumeau, il offre tous les caractères propres à l'arséniate de fer; chauffé dans un tube fermé par une de ses extrémités, il donne de l'eau sans laisser dégager d'acide arsénieux.

L'arséniate de fer de Loaysa m'ayant semblé se rapprocher beaucoup d'un minéral de même nature, analysé dernièrement par M. Berzelius et qui provenait de Villarica, dans le Brésil, j'ai cru devoir lui appliquer la même méthode analytique que celle suivie par le célèbre chimiste suédois.

100 grains du minéral de Loaysa ont été chauffés dans une petite cornue à laquelle était adapté un récipient; ils ont produit 19,6 gr. d'eau. L'eau a commencé à se dégager à la première impression de la chaleur:

lorsque la cornue eut acquis une température rouge, on remarqua une odeur très-sensible d'acide sulfureux, et en même temps il se sublima de l'arsenic métallique. J'attribue la production de l'acide et du métal à la réaction de quelques particules de pyrites qui sont ordinairement disséminées dans le minéral. Après la calcination, l'arséniate n'avait pas changé sensiblement de couleur.

100 grains d'arséniate, traités par l'acide hydrochlorique, ont laissé un résidu qui a pesé 5.0 gr. : c'était de la silice dans laquelle on distinguait quelques grains de pyrites. Après s'être assuré que la dissolution hydrochlorique ne contenait pas d'acide sulfurique, on l'a précipitée par l'hydrosulfate d'ammoniaque ajouté en excès, et le sulfure de fer obtenu a été lavé avec de l'eau qui renfermait un peu d'hydrosulfate.

Le sulfure de fer a été dissous dans l'acide hydrochlorique très-étendu ; il est resté une substance noire, qui au chalumeau a été reconnue pour du sulfure de plomb mêlé d'une petite quantité de sulfure de cuivre : le sulfure de plomb, transformé en chlorure, a pesé 0,5, correspondant à 0,4 d'oxide.

La dissolution du fer dans l'acide hydrochlorique a été traitée par l'acide nitrique afin d'oxider le métal, puis précipitée par l'ammoniaque ; l'oxide de fer obtenu a pesé 33,6 gr. Cet oxide, traité convenablement par la potasse caustique, a donné 1,9 gr. d'alumine ; par conséquent le poids de l'oxide de fer se réduit à 31,7 gr.

Dans la liqueur de laquelle le fer avait été séparé par l'hydrosulfure d'ammoniaque, et qui contenait le sul-

fure d'arsenic, on a versé de l'acide hydrochlorique ; il s'est déposé du sulfure d'arsenic qui, lavé et bien desséché, a pesé 59 gr.

58 gr. de ce sulfure d'arsenic ont été dissous dans l'eau régale ; il est resté 1,7 gr. de soufre, et la solution a fourni, par l'addition du chlorure de baryum, 195 gr. de sulfate de baryte, équivalent à 26,9 gr. de soufre ; d'après cela, les 58 gr. d'orpiment contenaient 29,4 d'arsenic, qui répondent à 45 gr. d'acide arsénique : proportionnellement les 59 gr. de sulfure en représentent 45,8 d'acide.

Après avoir fait bouillir la liqueur de laquelle on avait retiré le sulfure d'arsenic, on y a introduit de l'ammoniaque de manière à la rendre alcaline ; il s'est alors fait un précipité d'alumine qui, desséché, a pesé 0,7 gr.

Dans la liqueur ammoniacale on a versé du chlorure de calcium ; le mélange a été introduit dans un flacon et bouché ; il ne s'est rien précipité, même après plusieurs jours : il n'y a donc pas d'acide phosphorique dans l'arséniate de Loaysa. Les produits obtenus sont :

Acide arsenic. . .	45,8, ou abstraction faite de la gangue.		
Oxide rouge de fer.	31,7,	acide arsenic .	49,6
Oxide de plomb. . .	00,4,	oxide fer. . . .	34,3
Eau.	15,6,	oxide plomb . .	00,4
Alumine.	02,6,	eau.	16,9
Silice.	05,0,		101,2
Oxide de cuivre. .	traces.		
	101,1.		

L'augmentation de poids qui se remarque provient, sans aucun doute, de la suroxidation d'une partie de l'oxide de fer, qui dans le minéral se trouve à l'état d'oxidule.

Marmato, août 1828.

Nouvelles *Recherches sur la chaleur spécifique des gaz.*

Par MM. Aug. de La Rive et F. Marcet.

(Lues à la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, le 16 avril 1829.)

(Communiquées par les Auteurs.)

Nous avions été amenés à conclure, d'après une suite nombreuse d'expériences, que sous le même volume et sous la même pression, toutes les substances gazeuses, quelle que soit leur nature, ont la même chaleur spécifique (1). On objecta aux conséquences que nous avions tirées de nos recherches, que les masses de gaz que nous soumettions à l'expérience étaient trop petites pour que nous pussions apercevoir des différences entre leur chaleur spécifiques, lors mêmes que ces différences auraient existé. Cette objection, la seule qu'on ait élevée contre l'exactitude du procédé que nous avons employé, était trop importante pour nous avoir échappé; aussi l'avions nous déjà discutée dans notre mémoire, et

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique.* Mai 1827.

avions nous cherché à le réfuter par diverses considérations; nous avions en particulier montré que notre appareil indiquait des différences de capacité entre des volumes égaux d'air atmosphérique, pris à divers états de densité, preuve que notre procédé était assez délicat pour accuser ces différences lorsque réellement elles existent.

Néanmoins, comme nous nous étions peu étendus sur ce point particulier, nous avons senti qu'il y aurait quelque avantage à reprendre cette partie de notre travail, afin de chercher à apprécier exactement qu'elle pouvait être l'influence de la cause d'erreur que nous venons de signaler. Dans ce but, nous avons commencé par répéter les expériences que nous avions déjà faites sur la chaleur spécifique de l'air atmosphérique à différentes densités, et nous les avons étendues à trois autres gaz, en nous servant toujours du même appareil que nous avons déjà employé dans nos précédentes recherches. Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que notre méthode consiste à juger, par la température plus ou moins élevée qu'acquièrent des volumes égaux de diverses substances gazeuses exposés à la même source de chaleur et placées dans les mêmes circonstances, de leur plus ou moins grande capacité pour le calorique. Le gaz est introduit dans une boule de verre très-mince, fixée à l'extrémité d'un tube recourbé qui plonge par son autre extrémité dans une capsule pleine de mercure; la colonne de mercure qui s'élève dans le tube détermine par sa hauteur la pression plus ou moins grande à laquelle est soumis ce gaz dont les plus petites variations de température sont indiquées par son augmentation ou sa diminution de

force élastique que rendent sensibles les mouvemens du mercure. On peut, par ce moyen, lorsque la pression à laquelle le gaz est soumis est de 68 à 70 centimètres, apprécier une différence d'un vingt-cinquième de degré centigrade. La boule de verre est renfermée dans une boule de cuivre très-mince et noircie intérieurement, au centre de laquelle elle est placée et dans laquelle on fait le vide; c'est cette boule de cuivre que l'on plonge dans un bain d'eau entretenu à une température constante plus élevée que la température ambiante. La chaleur arrive alors uniquement par rayonnement sur la boule de verre qui renferme le gaz, et toutes les circonstances étant parfaitement semblables pour chacun des gaz qu'on introduit successivement dans la boule, le réchauffement plus ou moins grand qu'ils acquièrent dans le même temps, doit dépendre de leur chaleur spécifique.

Le tableau qui suit indique de combien de degrés se sont réchauffés dans le même temps, savoir, cinq minutes, des volumes égaux d'*air atmosphérique*, d'*acide carbonique*, de *protoxide d'azote* et d'*hydrogène*, soumis successivement à différentes pressions et exposés à une température ambiante de 10° centigrades plus élevée que la leur, c'est-à-dire, de 20°, eux-mêmes ayant été d'abord amenés à 10°. Les degrés de réchauffement ont été calculés en prenant dans chaque cas le rapport entre l'augmentation de force élastique qu'à éprouvé le gaz au bout de cinq minutes et celle qu'il a acquise lorqu'il s'est mis en équilibre de température avec l'eau dont il est entouré, c'est-à-dire, lorsqu'il s'est lui-même réchauffé des dix degrés.

Gaz soumis à l'expérience.	Pression à laquelle le gaz est soumis.	Réchauffement du gaz dans 5 minutes.
Air atmosphérique.	66 centimètres.	6°,70
	46	7 ,64
	25	8 ,55
Acide carbonique.	68 centim.	6°,66
	55	6 ,96
	42	7 ,80
	27	8 ,45
	17	9 ,50
Protoxide d'azote.	67 centim.	6°,69
	50	7 ,20
	37	7 ,50? (1)
	27	8 ,80
Hydrogène.....	65 centim.	7°,00
	50	7 ,40
	32	8 ,10
	22	8 ,60

Il résulte de l'inspection de ce tableau, que dans les mêmes circonstances et dans le même temps, un même volume d'un gaz quelconque se réchauffe d'autant plus qu'il est soumis à une pression plus faible, ce qui prouve que la chaleur spécifique des gaz sous le même volume est d'autant moindre qu'ils sont plus raréfiés. Nous n'avons point cherché à calculer les rapports exacts qui rè-

(1) Il s'est évidemment glissé une erreur dans la détermination de ce nombre, qui doit être plus élevé. Nous nous en sommes aperçus trop tard pour refaire l'expérience, notre appareil étant déjà démonté quand nous avons calculé les résultats qu'il usus avait fournis.

gnent entre la force élastique d'un gaz et sa capacité pour le calorique ; il aurait fallu pour cela multiplier beaucoup les expériences et les diriger d'une manière un peu différente. Notre but était seulement pour le moment, et nous croyons l'avoir atteint, de montrer que l'appareil dont nous avions fait usage dans nos précédentes expériences, était assez sensible pour donner des différences entre les chaleurs spécifiques des gaz lorsque ces différences existent, et que, par conséquent, s'il n'en avait point donné entre les divers gaz réduits au même volume et soumis à la même pression, c'est que réellement ils ont tous dans ce cas la même capacité pour le calorique, quelle que soit leur nature chimique.

Nous ne nous sommes pas contentés de cette première preuve de l'exactitude des résultats auxquels nous étions parvenus dans notre précédent travail, mais, reprenant les expériences même qui nous y avaient conduits, nous avons cherché à les répéter en opérant sur des masses beaucoup plus considérables. Dans ce but, nous avons substitué à la boule de verre dont nous nous étions servis jusqu'alors, une autre, beaucoup plus grande et cependant très-mince, puisqu'elle ne pesait qu'un peu moins de 22 grammes, quoiqu'elle pût contenir 0,4 grammes d'air atmosphérique sous la pression de 68 centimètres et à la température de 12° centigrammes, pression et température qui sont celles auxquelles le gaz était soumis dans nos expériences. Le tube recourbé qui établissait la communication entre l'intérieur de la boule et le réservoir de mercure, était de 4 millimètres de diamètre environ, de manière que le mercure pouvait s'y mouvoir librement et obéir facilement aux plus petits change-

mens de force élastique du gaz. Ce tube était interrompu à 12 centimètres environ de distance de la boule, par un robinet de verre qui pouvait s'y ajouter par frottement et sans ciment, et qui permettait de faire le vide dans l'intérieur de la boule et d'y introduire successivement différens gaz. L'absence de tout métal et de tout mastic nous a permis d'opérer sur certains gaz tels que le *chlore* et l'*hydrogène sulfuré*, que nous n'avions pu, du moins le premier, soumettre à l'expérience avec notre précédent appareil. Il faut seulement avoir soin, lorsque l'on opère sur ces gaz, de laisser dans le tube de l'air ordinaire, afin d'éviter un contact immédiat entre eux et la surface supérieure de la colonne de mercure qui serait sans cela tout de suite attaquée. Cette précaution ne peut rien changer aux résultats, vu que la quantité d'air atmosphérique qui reste dans le tube est comme infiniment petite par rapport à la quantité de gaz qui est dans la boule, et que d'ailleurs la légère impureté qui en résulte pour ce gaz, ne pourrait avoir d'influence que dans l'appréciation des chaleurs spécifiques relatives des diverses substances gazeuses, si l'on arrivait à trouver qu'elles diffèrent les unes des autres sous ce rapport.

La nouvelle boule de verre a été placée, comme la précédente, au centre d'un ballon de cuivre de 22 centimètres environ de diamètre, dans lequel on faisait le vide et dont les parois, très-minces, étaient noircies intérieurement. Dans chaque expérience, nous commençons par opérer un vide aussi parfait que possible dans la boule de verre, pour y introduire le gaz que nous y laissons soumis à la pression de 69 centimètres environ; nous faisons ensuite le vide dans la boule de cuivre et

nous la plaçons dans une masse d'eau entretenue constamment à la température de 12°,5 centigrades ; nous sommes assurés que le gaz a pris la température de cette eau quand la colonne de mercure, qui est dans le tube, après avoir monté ou descendu, reste pendant quelque temps parfaitement stationnaire. Nous transportons alors rapidement la boule de cuivre dans un second baquet rempli d'eau à la température de 31° centigrades. Aussitôt le gaz, en se réchauffant, augmente de force élastique et fait descendre la colonne de mercure. A partir de l'instant où le réchauffement commence, nous observons, de minute en minute, de combien la colonne de mercure s'abaisse, ce qui nous donne les accroissemens successifs de la force élastique de ce gaz, d'où il est facile de conclure les augmentations correspondantes de sa température. L'expérience faite, nous nous assurons qu'aucune des portions de l'appareil n'a perdu, et nous la recommençons, soit avec le même gaz, soit avec un nouveau que nous introduisons dans la boule de verre, après y avoir fait plusieurs fois le vide pour chasser complètement le premier. Nous n'entrerons pas dans le détail minutieux des précautions que nous avons prises pour rendre les expériences aussi exactes que possible ; nous nous bornerons à faire remarquer que nous avons eu soin d'employer des gaz bien purs et bien desséchés et d'opérer sur de grandes masses d'eau que nous agitions continuellement, afin que leur température fût bien la même tout autour de la boule de cuivre qui en était complètement entourée. Chaque expérience a été répétée plusieurs fois, et il n'a pas même été nécessaire, le plus souvent, de prendre des moyens entre les résultats qu'elles nous

ont donnés, tant ils étaient d'accord les uns avec les autres.

Les gaz que nous avons soumis à l'expérience sont : l'*air atmosphérique*, l'*acide carbonique*, le *protoxide d'azote*, l'*hydrogène percarburé* (gaz oléfiant), l'*acide sulfureux*, l'*hydrogène sulfuré*, le *chlore* et *l'hydrogène*. Nous avons commencé par les gaz que nous venons de nommer qui nous semblaient différer le plus les uns des autres par leurs propriétés physiques et chimiques. Comme les résultats qu'ils nous ont donnés ont été parfaitement semblables les uns aux autres, nous n'avons pas cru devoir étendre nos recherches aux autres substances gazeuses que nous avions d'ailleurs déjà examinées sous ce rapport dans notre précédent travail.

Le tableau qui suit peut donner une idée exacte de chacune de nos expériences. La première colonne contient les noms des gaz sur lesquels on opère ; la seconde indique au bout de combien de minutes chaque observation est faite à partir de l'instant où le réchauffement a commencé, c'est-à-dire, à partir de l'instant où la boule de cuivre a passé de l'eau à 12°,5 dans celle à 31° ; la troisième renferme le nombre de millimètres dont le volume de mercure s'abaisse, soit les accroissemens de force élastique du gaz correspondans à chacune des époques de l'observation ; enfin la 4me colonne donne, en degrés centigrades, les réchauffemens du gaz, déduits des augmentations correspondantes de sa force élastique. L'élévation de température est facile à calculer dans chaque cas, en se rappelant qu'à la pression de 69 à 70 centimètres à laquelle les gaz sont soumis, chaque degré centigrade correspond, comme il est facile de le démontrer, à une différence de

$2^m,5$ dans la force élastique, soit à 25 des divisions de notre échelle qui donne très-exactement les dixièmes de millimètres ; d'où il résulte que nous pouvons facilement apprécier dans le réchauffement une différence de $\frac{1}{25}$, soit 0,04 de degré centigrade.

Gaz soumis à l'expérience.	Epoques des observations.	Accroissemens de la force élastique du gaz.	Réchauffemens du gaz déduits des accroissemens correspondans de sa force élastique.
		millim.	cent.
Air atmosphérique.	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,1	11 ,24
	4	31,5	12 ,60
	5	33,5	13 ,40
	6	34,6	13 ,84
	7	35,4	14 ,16
	8	36,0	14 ,40
Acide carbonique.	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,0	11 ,20
	4	31,5	12 ,60
	5	33,7	13 ,48
	6	34,7	13 ,88
	7	35,5	14 ,20
	8	35,9	14 ,36
Protoxide d'azote.	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,0	11 ,20
	4	31,3	12 ,52
	5	33,4	13 ,36
	6	34,5	13 ,80
	7	35,5	14 ,20
	8	36,0	14 ,40
Hydrog. percarburé (gaz oléfiant).	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,0	11 ,20
	4	31,5	12 ,60
	5	33,1 ?	13 ,24 ?
	6	34,5	13 ,80

Gaz soumis à l'expérience.	Epoques des observations.	Accroissemens de la force élastique du gaz.	Réchauffemens du gaz déduits des accroissemens correspondans de sa force élastique.
		millim.	cent.
Acide sulfureux...	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,0	11 ,20
	4	31,5	12 ,60
Hydrogène sulfuré.	2 minutes.	23,0	9°,20
	3	28,1	11 ,24
	4	31,7	12 ,68
Chlore.....	2 minutes.	22,9	9°,16
	3	28,0	11 ,20
	4	31,6	12 ,64
	5	33,5	13 ,40
	6	34,4	13 ,76
Hydrogène.....	2 minutes.	23,6	9°,44
	3	29,0	11 ,60
	4	32,0	12 ,80
	5	33,8	13 ,52
	6	34,7	13 ,88
	7	35,5	14 ,20
	8	36,1	14 ,44

Il faut observer sur ce tableau, 1° que, pour certains gaz tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et le chlore, nous n'avons pas pu pousser les observations aussi loin que pour les autres, à cause de la difficulté que nous avons éprouvée à empêcher qu'au bout d'un certain temps ils ne se mélangeassent complètement avec l'air que nous avions laissé dans le tube, et ne vinssent attaquer la surface de la colonne de mercure; en effet, dès que nous apercevions la plus légère trace d'action, nous étions obligés de cesser l'observation de peur de ne

pouvoir mesurer exactement la surface du mercure ; 2° que celle des observations relatives au gaz oléfiant faite au bout des cinq minutes, est réellement erronée, comme le prouve l'accord des autres avec les résultats correspondans obtenus pour les autres gaz ; 3° que les degrés de réchauffement observés pour le gaz hydrogène diffèrent trop de ceux qui ont été obtenus pour les autres gaz, pour qu'on puisse attribuer cette différence à une simple erreur ; mais qu'il existe une autre cause à laquelle elle est due, et sur laquelle nous reviendrons.

Si nous comparons entre eux les résultats fournis par le tableau qui précède, nous voyons que des volumes égaux de tous les gaz que nous avons soumis à l'expérience, non compris l'hydrogène, ont acquis, au bout du même temps, une même augmentation de force élastique et par conséquent un même accroissement de température. Ainsi, au bout de deux minutes, leur force élastique a augmenté de 23 millimètres, et par conséquent leur température s'est élevée de 9°,20 ; pour le chlore seulement, l'augmentation de force élastique n'a été que de $22^m,9$, ce qui correspond à un réchauffement de 9°,16. La différence de quatre centièmes est trop petite pour qu'on puisse l'attribuer à autre chose qu'à une erreur d'expérience ; c'est ce que prouvent d'ailleurs les autres résultats obtenus pour le chlore, et qui sont tels que leur différence, par rapport aux autres gaz, est nulle ou en sens contraire. Au bout de trois minutes, l'augmentation de force élastique a été pour l'air et pour l'hydrogène sulfuré de $28^m,1$, et pour les autres gaz de 28,0, ce qui correspond à un réchauffement, pour les deux premiers, de 11°,24, et pour les derniers de 11°,20.

En poursuivant de semblables comparaisons, on trouve que, dans les cas peu nombreux où il y a des différences entre les degrés de réchauffement observés pour les divers gaz au bout d'un même temps, ces différences rapportées à l'air atmosphérique ne sont que de 0,04 de degré, excepté dans deux seuls cas où elles se sont élevées à 0,08; et comme elles sont tantôt en plus, tantôt en moins pour le même gaz, elles disparaissent si l'on prend une moyenne entre les expériences faites au bout des temps différens.

Il nous paraît bien prouvé maintenant par la suite des expériences dont nous venons d'exposer les détails, que des volumes égaux de différens gaz, placés dans les mêmes circonstances, acquièrent, dans le même temps, le même degré de réchauffement; résultat qu'on ne peut expliquer qu'en admettant ou que ces gaz ont la même chaleur spécifique, ou que l'appareil n'est pas assez sensible pour nous faire apercevoir les différences dans le degré de réchauffement, si réellement elles existent. La dernière supposition nous paraît tout-à-fait invraisemblable, vu que la boule de verre pesant un peu moins de 22 grammes, et pouvant contenir 0g,4 d'air atmosphérique, ne peut à elle seule absorber tout le calorique et rendre nulle l'influence du gaz sous ce rapport. En effet, le volume constant du gaz dont le poids variable dépend de la pesanteur spécifique qui lui est propre, est assez considérable pour qu'une différence de quatre centièmes de degré dans son degré de réchauffement comparé à celui d'un autre, n'en produise pas une d'un dixième dans leur chaleur spécifique relative. C'est ce qu'il est facile de démontrer par la formule des chaleurs

spécifiques, en supposant que le calorique rayonnant qui arrive sur la boule de verre, se répartisse proportionnellement à leurs masses et à leurs chaleurs spécifiques entre la boule et le gaz qu'elle renferme. On voit en effet qu'en calculant ainsi la capacité relative de deux gaz pour le calorique dans les cas où les degrés de réchauffement observés dans les mêmes temps sont différens, on arrive à deux nombres dont l'un ne diffère de l'autre que d'un dixième. En mettant donc de côté les observations qui donnent une identité parfaite dans les degrés de réchauffement, en ne tenant compte que de celles beaucoup moins nombreuses qui donnent une différence, on parvient néanmoins à montrer que, si les chaleurs spécifiques des gaz diffèrent entre elles, elles ne peuvent différer que d'un dixième.

Quant à la faculté conductrice de chaque gaz pour le calorique, il paraît que, l'hydrogène excepté, elle diffère fort peu, comme d'autres faits l'avaient déjà démontré, et que les différences de température et les masses de gaz n'étaient pas dans nos expériences assez considérables pour qu'elle pût exercer une influence dans la vitesse du réchauffement. Il n'y a que l'hydrogène pour lequel cette influence ait été sensible d'une manière évidente, puisqu'au bout de deux minutes, il s'est réchauffé de 9°,44 au lieu de 9°,20; au bout de 3 minutes, de 11°,60 au lieu de 11°,24; au bout de 4 minutes, de 12°,80, au lieu de 12°,60, etc.; ce n'est qu'au bout de 6 minutes que son réchauffement est devenu à peu près semblable à celui des autres gaz, parce que la différence entre sa propre température et celle de l'enceinte devenant beaucoup moindre, l'effet de sa plus

grande conductibilité a dû disparaître. D'autres recherches antérieures aux nôtres avaient déjà montré la faculté que possède l'hydrogène de se mettre beaucoup plus rapidement que les autres gaz en équilibre de température avec les corps ambians : c'est donc bien à cette circonstance et non pas à une autre cause, telle qu'une différence de chaleur spécifique, qu'il faut attribuer la vitesse plus grande de son réchauffement dans les premiers instans.

On pourrait peut-être tirer des expériences qui précèdent, la conséquence que l'influence qu'exerce la conductibilité différente des gaz n'est pas nulle, mais que le réchauffement est le même pour tous, parce que *le pouvoir conducteur est dans chacun d'eux proportionnel à la chaleur spécifique qu'il possède :* c'est-à-dire, que le gaz qui tendrait à se réchauffer le plus vite à cause de sa plus grande conductibilité, aurait une plus grande capacité pour le calorique, ce qui ferait qu'en définitive son réchauffement ne serait pas plus prompt. Nous ne croyons pas nécessaire de discuter cette conséquence qui ne peut être admise : 1° parce que toutes les expériences qui ont été faites jusqu'à présent montrent que les gaz diffèrent très-peu entre eux sous le rapport de la conductibilité, et que, vu la manière dont nos expériences ont été dirigées, cet élément ne peut exercer aucune influence ; 2° parce que cette conséquence nous conduirait, pour des chaleurs spécifiques des gaz, à des résultats trop opposés à ceux auxquels ont conduit les expériences antérieures, pour qu'on pût les admettre ; 3° enfin, parce que l'exemple de l'hydrogène en faisant une exception à cette loi hypothétique, montre que, lorsque la

différence de conductibilité est réellement un peu grande, elle exerce une influence facile à apprécier.

Qu'il nous soit permis de citer encore en preuve de la sensibilité de notre appareil, la manière exacte dont il indique par un réchauffement plus rapide le pouvoir conducteur plus considérable de l'hydrogène. Si la boule de verre exerçait seule une influence sensible sur ce réchauffement, et que la masse du gaz intérieur fût trop petite pour y influer en quoi que ce soit, on ne devrait voir aucune différence entre la température acquise dans les mêmes circonstances et au bout du même temps, par l'hydrogène ou par un gaz moins conducteur.

Nous croyons donc pouvoir tirer des nouvelles recherches que nous venons d'exposer, les mêmes conclusions que nous avions déjà énoncées dans notre précédent Mémoire :

1° Que, sous la même pression et sous le même volume, tous les gaz ont la même chaleur spécifique ;

2° Que, sous le même volume, un même gaz a d'autant moins la chaleur spécifique, que la pression à laquelle il est soumis est moindre.

Réflexions *sur le procédé proposé par M.* James Smittson, *pour découvrir de très-petites quantités de sublimé corrosif ou d'un sel mercuriel ;*

Par M. Orfila.

Nous devons à M. James Smittson un procédé à l'aide duquel il est possible, suivant lui, de découvrir des atomes d'un sel mercuriel. En plongeant, dit-il, dans la

dissolution suspecte une sorte de petite pile électrique composée d'une lame ou d'un anneau d'or que l'on a préalablement recouvert en spirale d'une feuille d'étain roulée, et en ajoutant une ou deux gouttes d'acide hydrochlorique, on verra au bout de quelques minutes ou de plusieurs heures, suivant qu'il y a plus ou moins de sublimé corrosif en dissolution, le mercure du sublimé se porter au pôle résineux sur l'or et le *blanchir;* il suffira ensuite de chauffer la lame ou l'anneau d'or pour volatiliser le mercure, et faire reprendre la couleur jaune à la portion blanchie. M. Nicole, pharmacien à Dieppe, a déjà eu occasion de faire une heureuse application de ce procédé dans un cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif, où la présence de ce corps était d'ailleurs facile à prouver par d'autres réactifs.

Mais, s'il est vrai qu'à l'aide de cette petite pile on peut découvrir des atomes d'un sel mercuriel dans une liqueur, n'est-il pas également vrai que l'appareil dont il s'agit est susceptible de nous induire en erreur, en se comportant avec une dissolution qui ne contient point de mercure, comme il le faisait avec un sel mercuriel? Nous n'hésitons pas à répondre par l'affirmative, et nous nous appuyons sur les faits suivans:

1° Un sirop sudorifique, dit *régénérateur du sang*, ayant été soumis dernièrement à notre examen, nous le traitâmes par les réactifs propres à déceler les plus petites traces de dissolution mercurielle. Voyant qu'aucun de ces agens ne manifestait la présence du mercure, on eut recours à la petite pile composée d'or et d'étain, après avoir, comme l'indique M. Smittson, ajouté quelques gouttes d'acide hydrochlorique. Au bout de deux heures, le premier de ces métaux offrait des plaques blanches semblables à celles qu'aurait fait naître une faible dissolution mercurielle; et, en le chauffant, il reprenait sa couleur jaune, comme cela a lieu lorsqu'on chauffe de l'or blanchi par du mercure. Nous étions fortement disposés à conclure que le sirop régénérateur contenait une préparation mercurielle, *et pourtant il n'en renferme pas*. Pour acquérir la certitude que le blanchîment de la lame d'or dépendait d'une autre cause que de l'application d'une couche de mercure métallique,

nous préparâmes nous-mêmes le sirop, *sans employer aucun composé mercuriel*, et, après l'avoir acidulé par quelques gouttes d'acide hydrochlorique, et nous être assurés qu'il était exactement semblable à celui que l'on débite sous le nom de *régénérateur*, nous y plongeâmes la petite pile électrique : au bout de vingt-quatre heures, la lame d'or était blanchie, et se comportait au feu comme si elle eût été recouverte d'une couche mercurielle.

Il était curieux de rechercher la cause d'un pareil phénomène ; mais il devenait surtout important de le faire pour ne pas exposer les médecins et les pharmaciens chargés de rédiger les rapports en justice, à commettre des erreurs dont les résultats pourraient être si funestes. La première explication qui se présenta à nous fut d'admettre qu'il se formait de l'hydrochlorate d'étain aux dépens de l'oxigène de l'eau, de l'étain et de la petite quantité d'acide hydrochlorique ajoutée ; que cet hydrochlorate était décomposé par la petite pile ; que l'étain était attiré par le pôle résineux, et s'appliquait sur la lame d'or qu'il blanchissait ; enfin, que, par l'action de la chaleur, cet étain se combinait avec l'or, et formait un alliage contenant tellement peu d'étain, que l'or ne perdait ni sa couleur jaune ni ses autres propriétés physiques.

Les expériences suivantes furent tentées pour savoir jusqu'à quel point cette manière de voir était fondée.

1°. On introduisit la petite pile électrique dans un verre contenant quatre onces d'eau, à laquelle on avait ajouté *seulement* quinze gouttes d'acide hydrochlorique pur et concentré : au bout de vingt-quatre heures, la lame d'or était blanchie, même dans plusieurs des points qui n'avaient pas été touchés par l'étain. Il suffit de chauffer cette lame d'or pour lui faire reprendre sa belle couleur jaune.

2°. On plongea *séparément* dans quatre onces de la *même liqueur* une lame d'or et une lame d'étain. Ces lames restèrent suspendues pendant vingt-quatre heures, et assez distantes l'une de l'autre : la lame d'or ne subit aucune altération ; elle ne fut nullement blanchie.

3°. La petite pile électrique fut placée au fond d'un verre contenant une once et demie d'eau distillée et douze gouttes d'une solution saturée de *sel commun* (hydrochlorate de soude); au bout de vingt-quatre heures, la lame d'or offrait quelques taches blanches semblables à celles qui avaient été remarquées lors de l'expérience première; seulement elles étaient moins nombreuses.

4°. Les parties blanchies de la lame d'or ayant été mises en contact avec une goutte d'un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique concentrés, l'or reprit sa belle couleur jaune, et la goutte laissait précipiter par l'ammoniaque quelques flocons blancs excessivement légers qui devaient être de l'oxide d'étain.

Ces expériences ne laissant aucun doute sur la cause, déjà présumée par nous, du blanchîment de la lame d'or, nous voulûmes savoir s'il ne serait pas possible, en plaçant séparément dans une dissolution mercurielle les lames d'or et d'étain, d'obtenir le blanchîment de la première de ces lames; car alors le caractère indiqué par M. Smittson aurait conservé toute sa valeur, puisque nous avons vu que, placées séparément dans une liqueur *non mercurielle*, acidulée par l'acide hydrochlorique, il n'y avait aucune trace de blanchîment.

5°. On suspendit *séparément* une lame d'or et une lame d'étain dans quatre onces d'eau distillée, à laquelle on avait ajouté quatre gouttes d'une dissolution concentrée de sublimé corrosif, et quinze gouttes d'acide hydrochlorique; les deux lames étaient distantes l'une de l'autre d'environ deux pouces, et éloignées presque d'autant du fond du verre. Au bout de vingt-quatre heures, la lame d'or paraissait blanchie et ternie lorsqu'on la regardait dans le liquide, mais en la retirant et en la lavant avec de l'eau, elle reprenait sa couleur jaune, et l'on détachait une légère couche d'une poudre d'un blanc grisâtre formée de proto-chlorure de mercure : on voyait également au fond de verre une certaine quantité de ce chlorure. Il est évident qu'ici le mercure du sublimé corrosif n'avait pas été mis à nu, comme cela aurait eu lieu si on avait agi avec la petite pile électrique, mais que le proto-hydrochlorate d'étain qui s'était formé, avait ramené ce sublimé à l'état de proto-chlorure

de mercure non susceptible de se combiner avec l'or : aussi n'y avait-il pas eu combinaison entre ces deux corps, mais seulement application de l'un sur l'autre ;

6° La même expérience fut répétée en suspendant la lame d'étain au milieu de la liqueur, et en mettant au fond du verre la lame d'or : les résultats furent les mêmes.

Dès qu'il était prouvé que, pour obtenir l'application du mercure sur la lame d'or et le blanchîment de celle-ci, il fallait absolument faire usage de la petite pile et renoncer à l'emploi des deux lames séparées, il devenait important de savoir s'il ne serait pas possible de reconnaître que la lame d'or de la petite pile devait sa couleur blanche au mercure plutôt qu'à l'étain.

Pour résoudre cette question, on traita comparativement par une goutte d'eau régale deux taches blanches produites sur l'or, l'une par le mercure, l'autre par l'étain : l'or reprit sa couleur jaune dans l'un comme dans l'autre cas ; mais la quantité de matière attaquée par l'acide était trop faible pour qu'il fût possible de déterminer s'il s'était formé un sel de mercure. Nul doute que cela se pourrait, si les taches étant excessivement épaisses, on pouvait, à l'aide de l'acide nitrique ou de l'eau régale, obtenir une dissolution contenant une quantité sensible de sel. On eut recours à l'acide *hydrochlorique* concentré et pur, qui, étant appliqué sur la lame d'or blanchie par l'étain, ne tarda pas à dissoudre tout l'étain ; et l'or reprit sa couleur jaune, tandis que les *portions* de la lame d'or qui avaient été blanchies par le mercure, résistèrent à l'action de l'acide, conservèrent leur couleur blanche-grisâtre, même au bout de vingt-quatre heures (1). L'acide hydrochlorique peut

(1) Il est à remarquer que, lorsque la petite pile est restée dans une dissolution mercurielle, et que la lame d'or a été blanchie *dans toute son étendue*, les portions de cette lame, que l'étain recouvrait, sont blanchies par de l'étain, tandis que les autres le sont par du mercure : or, celles-ci *seulement* résistent à l'action de l'acide hydrochlorique.

donc servir à reconnaître si la lame d'or de la petite pile est blanchie par du mercure ou par de l'étain.

Mais un moyen bien plus certain d'y parvenir, consiste à placer la lame d'or au fond d'un petit tube de verre, après l'avoir roulée pour qu'elle occupe moins d'espace. En chauffant, le *mercure se volatilise* et vient se condenser à la partie supérieure du tube, dont l'extrémité a été préalablement tirée à la lampe; tandis qu'on n'obtient rien de semblable si l'or est blanchi par l'étain.

Nous n'hésitons pas à conclure, d'après ce qui précède, 1° que le petit appareil imaginé par M. James Smittson, pour découvrir de très-petites quantités de sublimé corrosif, ne peut servir à décéler des atomes d'une préparation mercurielle dans une liqueur suspecte, *qu'autant qu'on retire du mercure métallique par la distillation de la lame d'or*, parce que ce petit appareil se comporte, à très-peu de chose près, de la même manière, lorsqu'on le place dans des liqueurs *non mercurielles*, légèrement acides, ou qui contiennent seulement une petite quantité de sel commun; 2° qu'à la vérité, la manière différente d'agir de l'acide hydrochlorique concentré et pur sur la lame d'or blanchie par le mercure ou par l'étain, peut déjà faire croire que cette lame est plutôt recouverte par l'un que par l'autre de ces métaux; 3° que les experts seraient blâmables, si, dans l'état actuel de la science, ils continuaient à regarder, ainsi que l'avait conseillé M. Smittson, comme preuve de l'existence d'une préparation mercurielle, le simple blanchîment de la lame d'or de la petite pile, et la possibilité de lui faire recouvrer la couleur jaune par l'action de la chaleur; 4° que, pour acquérir cette preuve, il faut d'abord traiter la lame d'or par l'acide hydrochlorique concentré et *pur*, puis recourir à la distillation, après l'avoir lavée : par ce moyen, on pourra continuer à se servir avantageusement de la petite pile électrique, qui est, sans contredit, le réactif le plus sensible pour découvrir les plus petites traces d'un sel mercuriel.

(*Journal de Chimie médicale, etc.*, n° 6, 1829.)

Programmes *des prix proposés par l'Académie royale des Sciences, pour les années* 1830 *et* 1831.

Grand prix de mathématiques, pour 1830.

L'Académie rappelle qu'elle a proposé, pour le concours des années 1828 et 1829, un prix qui sera décerné dans la séance publique du mois de juin 1830.

Afin de donner plus d'extension et de variété aux travaux sur lesquels le choix pourrait porter, l'Académie a arrêté que le prix sera décerné à celui des ouvrages, ou manuscrits ou imprimés, qui présentera l'application la plus importante des théories mathématiques, soit à la physique générale, soit à l'astronomie, ou qui contiendrait une découverte analytique très-remarquable. On considérera comme admises à ce concours, toutes les pièces qui auront été rendues publiques, ou séparément, ou dans des recueils scientifiques, depuis le 1er janvier 1828 jusqu'au 1er janvier 1830, et qui seront parvenues à la connaissance de l'Académie; le concours sera établi entre ces pièces et les Mémoires, ou imprimés ou manuscrits, que les auteurs auraient adressés ou remis au secrétariat de l'Institut, soit qu'ils aient fait connaître leur nom, soit que le nom soit inscrit dans un billet cacheté. Dans ce cas, le billet ne sera ouvert, suivant l'usage, que si la pièce est couronnée.

Le prix consistera dans une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*. Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs devront être remis au secrétariat de l'Institut, avant le 1er mars 1830.

Ce terme est de rigueur.

Grand Prix de mathématiques, pour 1830.

L'Académie rappelle qu'elle a proposé pour sujet du prix de mathématiques qu'elle devait adjuger en 1828, *d'examiner dans ses détails le phénomène de la résistance des fluides, en déterminant avec soin par des expériences exactes, les pressions que supportent sépa-*

rément un grand nombre de points convenablement choisis sur les parties antérieures, latérales et postérieures d'un corps, lorsqu'il est exposé au choc de ce fluide en mouvement, et lorsqu'il se meut dans le même fluide en repos; mesurer la vitesse de l'eau en divers points des filets qui avoisinent le corps; construire sur les données de l'observation les courbes que forment ces filets; déterminer le point où commence leur déviation en avant du corps; enfin établir, s'il est possible, sur les résultats de ces expériences, des formules empiriques, que l'on comparera ensuite avec l'ensemble des expériences faites antérieurement sur le même sujet.

L'Académie n'a pu décerner ce prix à aucune des pièces qui ont été envoyées au concours précédent. Toutefois, la même question de la résistance des fluides n'est point exclue de celles qui pourraient être traitées pour le concours actuel. Cette question est nommément comprise parmi les diverses autres recherches mathématiques auxquelles le prix pourra être adjugé, conformément à l'énoncé du présent programme du grand prix de mathématiques proposé pour les années 1829 et 1830.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*. Il sera décerné dans la séance publique du mois de juin 1830.

Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs devront être remis au secrétariat de l'Institut, avant le 1er mars 1830.

Ce terme est de rigueur.

Grand prix des sciences naturelles, pour 1830.

L'Académie rappelle qu'elle a proposé comme sujet du prix des sciences naturelles, qui sera distribué dans la séance publique du premier lundi de juin 1830 :

Une description, accompagnée de figures suffisamment détaillées, de l'origine et de la distribution des nerfs dans les poissons.

On aura soin de comprendre dans ce travail au moins un poisson chondroptérygien, et, s'il est possible, une lamproie, un acanthoptérygien thoracique, et un malacoptérygien abdominal.

Rien n'empêchera que ceux qui en auront la facilité ne multiplient les espèces sur lesquelles porteront leurs observations ; mais ce que l'on désire surtout, c'est que le nombre des espèces ne nuise pas au détail et à l'exactitude de leurs descriptions ; et un travail qui se bornerait à trois espèces, mais qui en exposerait plus complètement les nerfs, serait préféré à celui qui, embrassant des espèces plus nombreuses, les décrirait plus superficiellement.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*. Les Mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1830.

Ce terme est de rigueur.

Grand prix des sciences naturelles, pour 1831.

L'Académie remet, pour la troisième fois, au concours le sujet suivant :

Faire connaître, par des recherches anatomiques et à l'aide de figures exactes, l'ordre dans lequel s'opère le développement des vaisseaux, ainsi que les principaux changemens qu'éprouvent en général les organes destinés à la circulation du sang chez les animaux vertébrés, avant et après leur naissance ; et dans les diverses époques de leur vie.

Pour indiquer l'importance que l'Académie doit mettre à la solution de cette question, il suffira de rappeler les faits suivans :

On a suivi le développement des vaisseaux veineux et artériels dans les œufs des oiseaux fécondés et soumis à l'incubation : on a décrit l'ordre successif dans lequel ces canaux se manifestent, les révolutions que les uns subissent en s'oblitérant ; les autres, en se produisant en même temps que les organes destinés à la respiration et aux diverses sécrétions.

On a reconnu aussi que, chez les embryons des mammifères, l'arrangement des parties destinées à la circulation est modifié par des dispositions transitoires qui s'effacent presque complètement dans l'âge adulte ; que dans cette classe d'animaux le foie, les poumons et

d'autres organes encore se développent plus ou moins tardivement, et varient suivant les âges, et même d'après la manière de vivre de quelques espèces : chacune de ces circonstances avait nécessité un tout autre mode de circulation.

Ces modifications ont été surtout reconnues et appréciées dans ces derniers temps chez quelques reptiles, comme les batraciens dont l'existence et l'organisation avec telle ou telle forme pouvaient se prolonger ou s'abréger, sous l'influence de certaines conditions qui entraînent la permanence ou l'oblitération des organes destinés à leurs modes successifs de respiration et de circulation.

On a même annoncé tout récemment avoir retrouvé des traces de changemens analogues dans les embryons des animaux à sang chaud.

Enfin, on a peu de notions sur les faits que pourra offrir à la science l'organisation des poissons étudiés sous les rapports que demande le programme.

En appliquant donc à une ou à plusieurs espèces de chacune des classes établies parmi les animaux vertébrés les recherches que l'Académie sollicite, les concurrens fourniront des faits précieux pour la science de l'organisation.

Le prix accordé à l'auteur du meilleur Mémoire sur ce sujet, sera une médaille d'or de la valeur de *quatre mille francs*, qui sera décernée dans la séance publique du mois de juin de l'année 1831.

Les Mémoires, écrits en français ou en latin, devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier de la même année. Les concurrens se soumettront d'ailleurs a toutes les conditions exigées : savoir, d'adresser, franc de port, leur Mémoire avec une épigraphe répétée sur une enveloppe cachetée qui contiendra leur nom, et de faire l'abandon de leur manuscrit, dont ils auront cependant la liberté de faire prendre des copies.

Prix fondé par feu M. Alhumbert, *pour* 1831.

L'Académie avait proposé la question suivante :

Exposer d'une manière complète, et avec des figures, les changemens qu'éprouvent le squelette et les muscles des grenouilles et des salamandres dans les différentes époques de leur vie.

Aucun Mémoire n'ayant été couronné, l'Académie soumet de nouveau la même question aux recherches des anatomistes; elle a cru devoir prolonger le temps accordé aux concurrens, et réunir en un seul prix les arrérages du legs de M. Alhumbert. On expose ici quelques-uns des motifs qui peuvent exciter le zèle et le talent de l'observation dans ces sortes de recherches.

Tous les animaux qui ont des vertèbres éprouvent, pendant la durée de leur existence, des changemens notables dans leur configuration et dans la plupart de leurs organes destinés aux sensations, aux mouvemens, à la nutrition, à la circulation, à la respiration; mais ces transformations ont lieu le plus souvent lorsqu'ils sont encore renfermés dans l'œuf, et alors leur état de mollesse et la difficulté de les observer apportent de grands obstacles aux recherches.

Parmi ces animaux à vertèbres, un ordre entier de la classe des reptiles, celui qui comprend les grenouilles et les salamandres, présentent un mode de développemens analogue, mais beaucoup plus curieux et plus facile à suivre, parce qu'il s'opère assez lentement et sous nos yeux. C'est une sorte de métamorphose plus ou moins analogue à celle qu'éprouvent les insectes. L'animal qui sort de la coque molle, déposée dans l'eau où son germe a été fécondé après la ponte, se trouve dans le cas de tous les poissons. Forcé de vivre dans un milieu liquide, il y respire par des branchies; il s'y meut à l'aide d'une longue échine, comprimée en une seule nageoire verticale que meuvent des muscles latéraux, et tout son squelette est approprié à ce genre de vie. Les organes des sens sont situés, disposés autrement qu'ils ne le seront par la suite; car la bouche, les viscères auront une autre position, d'autres formes, des dimensions tout-à-fait différentes. A une époque déterminée du développement, l'animal change successivement de formes, d'habitudes, de genre de vie; d'aqua-

tique qu'il était, il devient aérien; car ses appareils respiratoires qui font parties du squelette sont tout-à-fait modifiés dans les faisceaux de fibres musculaires destinés à les mouvoir. L'animal perd souvent sa queue de poisson, ainsi que les muscles qui la faisaient agir comme une rame. Il prend des membres articulés, composés de pièces osseuses que l'on voit se former, se régénérer même à volonté, ainsi que les autres organes destinés à produire un mode de locomotion tout-à-fait différent.

L'animal, sans cesser d'être lui, a tout-à-fait changé de forme, d'organisation, de facultés, de mœurs. Il offre donc, par une réunion de circonstances les plus heureuses, une sorte d'expérience toute faite, pour nous apprendre comment un poisson forcé de vivre dans l'eau, d'y respirer et de s'y mouvoir, pourra devenir un quadrupède aérien, dont les sens, les habitudes, la manière de vivre, et surtout (et c'est le seul point sur lequel l'Académie demandera des détails) comment le mécanisme des mouvemens a pu changer d'une manière si notable; car, sous ce rapport, un même animal nous offre deux organisations diverses et successives pendant lesquelles on peut observer une désorganisation partielle et une sur-organisation.

D'après ces considérations, l'Académie propose au concours un prix de 1500 francs, lequel sera décerné, dans la séance publique du mois de juin 1831, au meilleur Mémoire sur la question suivante :

Déterminer à l'aide d'observations, et démontrer, par des préparations anatomiques et des dessins exacts, les modifications que présentent, dans leur squelette et dans leurs muscles, les reptiles batraciens, tels que les grenouilles et les salamandres, en passant de l'état de larve à celui d'animal parfait.

Le prix consistera dans une médaille d'or de la valeur de *quinze cents francs*.

Les Mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut, avant le 1er avril 1831 : les noms des auteurs dans des billets cachetés, comme à l'ordinaire.

Le terme est de rigueur.

Prix de Physiologie expérimentale, fondé par M. de Montyon.

L'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt-quinze francs*, à l'ouvrage imprimé, ou manuscrit, qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la Physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique du 1er lundi de juin 1830.

Prix de Mécanique fondé par M. de Montyon.

Ce prix sera adjugé à celui qui, au jugement de l'Académie royale des sciences, s'en sera rendu le plus digne, en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *mille francs*. Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils, devront être envoyés francs de port au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier 1830.

Prix divers du legs Montyon.

Conformément au testament de feu M. le baron Auget de Montyon, et aux ordonnances royales du 29 juillet 1821, et du 2 juin 1824, la somme annuelle résultant des legs dudit baron de Montyon pour récompenser les perfectionnemens de la médecine et de la chirurgie, sera employée, en un ou plusieurs prix à décerner par l'Académie royale des sciences, à l'auteur ou aux auteurs des ouvrages ou découvertes qui seront jugés les plus utiles à l'art de guérir.

La somme annuelle provenant du legs fait par le même testateur en faveur de ceux qui auront trouvé les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre, sera également employée en un ou plusieurs prix à décerner par l'Académie aux ouvrages ou découvertes qui auront

paru les plus utiles et les plus propres à concourir au but que s'est proposé le testateur.

L'Académie a jugé nécessaire de faire remarquer que les prix dont il s'agit ont expressément pour objet des découvertes et inventions propres à perfectionner la médecine ou la chirurgie, et qui diminueraient autant que possible les dangers des diverses professions ou arts mécaniques.

Les pièces admises au concours n'auront droit aux prix qu'autant qu'elles contiendraient une découverte parfaitement déterminée.

Si la pièce a été produite par l'auteur, il devra indiquer la partie de son travail où cette découverte se trouve exprimée : dans tous les cas, la commission chargée de l'examen du concours fera connaître que c'est à la découverte dont il s'agit, que le prix est donné.

Les sommes qui seront mises à la disposition des auteurs des découvertes ou des ouvrages couronnés, ne peuvent être indiquées d'avance avec précision, parce que le nombre des prix n'est pas déterminé ; mais les libéralités du fondateur et les ordres du Roi ont donné à l'Académie les moyens d'élever ces prix à une valeur considérable ; en sorte que les auteurs soient dédommagés des expériences ou recherches dispendieuses qu'ils auraient entreprises, et reçoivent des récompenses proportionnées aux services qu'ils auraient rendus, soit en prévenant ou diminuant beaucoup l'insalubrité de certaines professions, soit en perfectionnant les sciences médicales.

Les ouvrages adressés par les auteurs devront être envoyés au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1830.

Le jugement de l'Académie sera annoncé à la séance publique du premier lundi de juin de l'année 1830.

Prix de Statistique, fondé par M. de Montyon.

Parmi les ouvrages qui auront pour objet une ou plusieurs questions relatives à la statistique de la France, celui qui, au jugement de l'Académie, contiendra les

recherches les plus utiles, sera couronné dans la première séance publique. On considère comme admis à ce concours les Mémoires envoyés en manuscrit, et ceux qui, ayant été imprimés et publiés, seront parvenus à la connaissance de l'Académie; sont seuls exceptés les ouvrages de ses membres résidens.

Les ouvrages que les auteurs jugeraient convenables d'adresser, devront être envoyés, francs de port, au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier 1830.

Le prix consistera en une médaille d'or équivalente à la somme de *cinq cents francs*. Il sera décerné dans la séance publique du premier lundi de juin 1830.

Les concurrens sont prévenus que l'Académie ne rendra aucun des ouvrages qui auront été envoyés au concours; mais les auteurs auront la liberté d'en faire prendre des copies.

Annonce *des prix décernés par l'Académie royale des Sciences, pour l'année* 1829.

1°. *Grand prix de sciences mathématiques, remis au concours pour l'année* 1829.

Le prix relatif au calcul des perturbations du mouvement elliptique des comètes n'ayant point été décerné en 1827,

L'Académie a proposé le même sujet dans les termes suivans pour l'année 1829 : *On appelle l'attention des géomètres sur cette théorie, afin de donner lieu à un nouvel examen des méthodes, et à leur perfectionnement. L'Académie demande, en outre, qu'on fasse l'application de ces méthodes à la comète de 1759, et à l'une des deux autres comètes dont le retour périodique est déjà constaté.*

L'Académie a reçu, dans le délai indiqué, une pièce qui porte pour épigraphe : *Vitam impendere vero*, et qui a été jugée digne du prix. L'auteur est M. Gustave

de Pontécoulant, ancien élève de l'Ecole polytechnique, capitaine au Corps royal d'état-major.

2°. *Grand prix de sciences naturelles, remis au concours pour l'année* 1829.

L'Académie avait proposé le sujet suivant, pour le prix de physique qu'elle devait décerner dans la séance publique de juin 1829 :

Présenter l'histoire générale et comparée de la circulation du sang dans les quatre classes d'animaux vertébrés, avant et après la naissance, et à différens âges.

Un seul Mémoire a été envoyé au concours, et la commission a pensé que cette pièce ne devait point être couronnée ; mais elle a proposé d'accorder à l'auteur de cet ouvrage, enregistré n° 1, portant pour épigraphe : *Natura non facit saltus*, Lin., une somme de *deux mille francs*, à titre d'encouragement.

L'Académie a adopté cette proposition.

L'auteur est M. Savatier, docteur en médecine, à Paris.

3°. *Prix d'astronomie, fondé par* M. de Lalande.

L'Académie n'a point décerné cette année la médaille fondée par M. de Lalande ; la valeur de ce prix, réunie à celui de l'année suivante, formera la somme de 1270 francs pour le prix d'astronomie de l'année 1830.

4°. *Prix de mécanique, fondé par M. le baron* de Montyon.

La commission nommée pour l'examen des pièces du concours propose d'accorder un prix de *quinze cents francs* au Mémoire de M. Thilorier, auteur d'une nouvelle pompe à compression, dans laquelle le gaz n'arrive au réservoir qu'après avoir subi l'action de plusieurs pistons.

Une mention honorable est accordée au Mémoire de M. Colladon, sur les roues à aubes destinées aux bateaux à vapeur.

L'Académie a adopté ces propositions.

5°. *Prix fondé par* M. de Montyon, *en faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.*

L'Académie a reçu six pièces pour le concours de ce prix, dont trois ont le même objet, savoir, de rendre l'art du tisserand moins insalubre, en donnant à l'ouvrier qui le pratique le moyen de travailler, non plus dans des caves que l'humidité d'une atmosphère stagnante, et le défaut de lumière, rendent si malsaines, mais dans des lieux secs que le soleil éclaire, et où l'air se renouvelle.

Le travail le plus ancien sur cet objet est celui de M. Dubuc, pharmacien à Rouen. Il fut publié en 1820, et en 1827 l'auteur l'adressa à l'Académie. La commission, en le mentionnant honorablement, ne pensa point que la question fût assez éclairée pour que ce travail pût être couronné: elle proposa de différer jusqu'à l'année suivante, afin de se procurer tous les renseignemens nécessaires sur la composition des meilleurs paremens employés dans nos manufactures. Le parement de M. Dubuc est très-simple et peu coûteux à préparer; il est très-blanc, ce qui permet de l'employer pour tisser toutes sortes de toiles. En outre, ses avantages sont constatés par des certificats d'un assez grand nombre de tisserands, par M. Houttou-de-la-Billardière, qui a professé à Rouen la chimie appliquée aux arts; par M. Gréau, manufacturier à Troyes, qui l'a employé avec succès dans son établissement; enfin, par une circulaire du préfet de la Seine-Inférieure, qui en recommande l'usage à ses administrés.

En conséquence, l'Académie, sur la proposition de sa commission, a décerné à M. Dubuc un prix de *trois mille francs*, pour avoir répandu, le premier, l'usage d'un parement économique, et qui contribue beaucoup à rendre l'art du tisserand plus salubre.

6°. *Prix fondés par* M. de Montyon, *en faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.*

L'Académie a reçu trente-un ouvrages imprimés ou Mémoires manuscrits destinés à concourir à ces prix ; la commission, chargée de l'examen du concours, a déclaré : 1° que, parmi les ouvrges envoyés, elle n'en a trouvé aucun qui lui ait paru susceptible d'être couronné cette année même.

2°. Les récompenses qu'elle propose à l'Académie de décerner aux auteurs dont les noms suivent, ne doivent être regardées que comme de simples encouragemens, soit pour des résultats, soit pour des essais qui promettent des résultats utiles.

3°. Conformément à ces vues, la commission propose d'accorder, à titre d'encouragemens, une somme de 2000 fr. à chacun des auteurs ci-après nommés :

1°. A M. Piorry, auteur d'une modification dans l'emploi de la percussion médiate, modification qui paraît devoir rendre, du moins dans certains cas, cet emploi plus précis et plus commode.

2°. A M. Jobert, pour un procédé ingénieux de réunion immédiate des plaies des intestins par l'application directe de la membrane séreuse.

3°. A M. Brachet, docteur-médecin à Lyon, pour une méthode rationnelle de l'emploi thérapeutique de l'opium dans les phlegmasies des membranes, méthode propre à éclairer sur ses avantages et ses inconvéniens.

4°. A M. Louis, pour de nombreuses observations recueillies avec soin et décrites avec exactitude sur l'inflammation ulcérative de la membrane muqueuse des intestins, ou ce que l'auteur appelle affection thyphoïde.

Prix de physiologie expérimentale, fondé par M. de Montyon.

1°. L'Académie royale des Sciences décerne ce prix à l'ouvrage de M. Régulus Lippi, publié à Florence en 1825, sous le titre de *Illustrazione anatomico-comparate del sistema linfatico chilifero, e delle palpebre*, dans lequel l'auteur a établi, d'une manière qui

paraît satisfaisante, la communication directe des vaisseaux lymphatiques des glandes conglobées avec les vaisseaux capillaires veineux.

2°. L'Académie accorde aussi une médaille d'or de la valeur de 500 fr. à M. le docteur Poiseuille, auteur du *Mémoire sur la force statique du cœur, et sur l'action des artères*, pour avoir employé un instrument ingénieux et gradué, propre à introduire dans la mesure du phénomène de la circulation une précision plus rigoureuse que par les procédés mis en usage par Borelli, Keil, Hâles et Passevant.

3°. L'Académie en outre a jugé dignes d'être mentionnés honorablement les ouvrages ci-après :

Recherches anatomiques sur les carabiques et sur plusieurs autres insectes coléoptères, par M. Léon-Dufour, *médecin à Saint-Sever, département des Landes.*

Recherches sur le crâne et sur le cerveau des animaux vertébrés, suivies d'observations sur leurs mœurs et sur la forme de leur crâne, par M. le docteur Vimont.

Mémoire sur les enveloppes du fœtus, par M. le docteur Velpeau, *professeur-agrégé de la faculté de médecine de Paris.*

Anatomie comparée du système dentaire, chez l'homme et les principaux animaux, par M. le docteur Emmanuel Rousseau, *au Jardin du Roi.*

Recherches expérimentales sur les effets de l'abstinence complète d'alimens solides et liquides, sur la composition et la quantité du sang et de la lymphe, par M. le docteur Collard de Martigny.

4°. Enfin, l'Académie a distingué d'une manière particulière un ouvrage manuscrit de feu Legallois, *sur plusieurs circonstances de l'histoire physiologique du fœtus.*

Mais considérant que ce travail est resté imparfait par la perte prématurée de son auteur, qui sans doute

l'avait ainsi jugé lui-même, puisque, l'ayant commencé avant *ses expériences sur le principe de la vie*, c'est cependant ce dernier ouvrage qu'il a donné au public; craignant en outre de sanctionner par son suffrage des expériences qui peuvent avoir besoin d'être répétées, et des résultats dont on ne peut garantir l'exactitude, l'Académie a jugé convenable de s'abstenir de tout jugement.

Néanmoins comme ces expériences sont très-ingénieuses, et que leurs résultats promettent des applications utiles à la physiologie, à la pathologie et à la médecine légale, l'Académie a décidé qu'elle ferait les frais de l'impression de ce travail, dans l'intérêt de la science d'une part, et pour rendre hommage de l'autre, à la mémoire de son auteur.

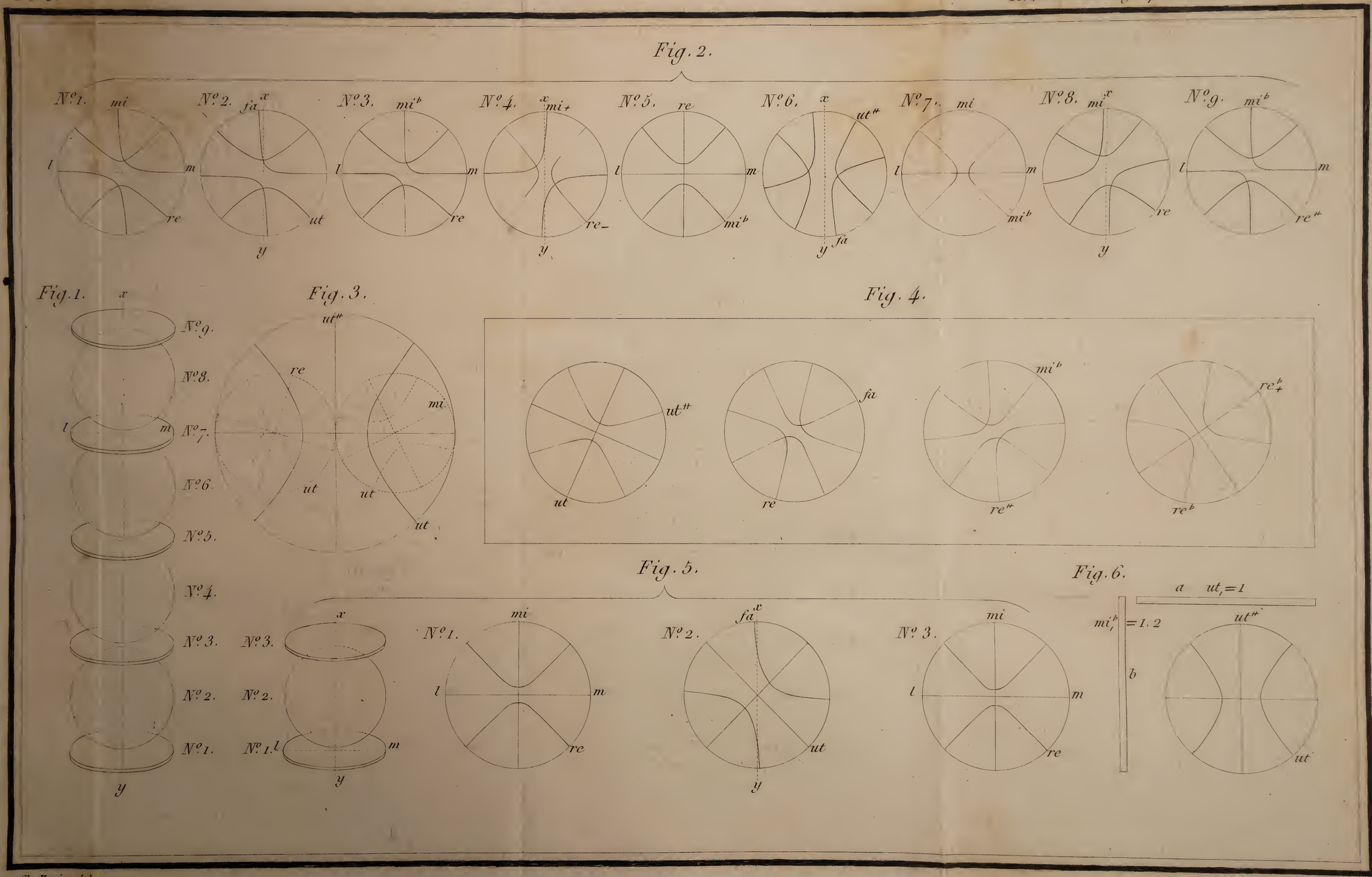
Prix de statistique fondé par M. de Montyon.

L'Académie a reçu neuf Mémoires pour le concours de ce prix : un rapport qui a été distribué dans la séance fait connaître l'objet de ces ouvrages.

Le prix a été décerné à M. le docteur Falret, auteur de l'ouvrage intitulé : *Recherches statistiques dans le département de la Seine, depuis* 1801 *jusqu'au* 1er *janvier* 1828, *sur le nombre des aliénés, et depuis* 1813 *jusqu'à la même époque, sur les causes physiques et morales des maladies mentales, suivies de la statistique des suicides et des morts subites dans le départe-de la Seine depuis* 1794 *jusqu'en* 1824 *inclusivement.*

Une mention honorable est accordée au Mémoire de M. Villot aîné, sur la *Mesure de la durée des générations humaines.*

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	753,20	+ 9,2	74	752,84	+ 9,7	74	752,33	+12,0	74	753,42	+10 0	78	+12,0	+ 6,2	Pluie.	O. S O. tr. fort
2	753,44	+14,5	71	753,38	+15,5	64	753,13	+15,0	60	753,58	+11,3	71	+15,5	+ 9,0	Couvert.	S. O.
3	751,00	+17,0	60	749,10	+18,1	62	747,35	+21,2	56	745,70	+13,5	80	+21,2	+ 9,7	Légers nuages.	S.
4	753,02	+14,5	69	751,80	+14,8	62	755,70	+16,6	58	760,15	+ 9,3	70	+16,6	+ 6,9	Couvert.	O.
5	761,70	+12,7	76	761,80	+16,2	70	761,00	+18,2	60	760,58	+11,5	75	+18,2	+ 6,5	Couvert.	S.
6	759,12	+19,0	67	758,10	+22,5	57	757,20	+22,3	54	758,04	+11,8	77	+22,5	+ 8,3	Voilé.	S.
7	760,30	+12,5	69	760 50	+15,5	55	760,55	+15,5	51	761,83	+11 3	68	+15,5	+ 9,2	Nuages.	O
8	763,05	+15.5	64	762,92	+16 0	64	762,90	+17,8	61	763,08	+13,7	75	+17,8	+ 9,3	Couvert.	O.
9	762,72	+12,6	74	761,60	+16,5	61	759,86	+17,0	57	758,44	+14,2	70	+17,0	+10,6	Nuageux.	N.
10	757,16	+15,8	64	756,20	+18,8	62	755,20	+20,1	60	755,60	+16,3	72	+20,1	+ 8,5	Superbe.	S. E.
11	754,95	+16,5	65	754,60	+18,2	53	753,64	+19,2	47	753,16	+14,0	70	+19.2	+10,7	Voilé.	E.
12	752,86	+16,5	59	752 10	+18,0	55	751,16	+19,8	52	752,30	+15,6	58	+19,8	+10,2	Beau.	E. N. E.
13	753,60	+19,1	60	753,80	+20,2	54	753,54	+21,7	52	755,07	+16 2	57	+21,7	+ 9,0	Petits nuages.	E.
14	755,56	+19,5	55	755,22	+20,0	51	754,45	+20,5	50	754,40	+16,8	60	+20,5	+ 9,8	Nuages, vapeurs.	N. E.
15	754,86	+20,2	59	754,90	+22,2	52	754,75	+21,7	52	755,80	+17,1	55	+22,2	+ 9,7	Couvert.	N. E
16	757,18	+18,3	65	756,88	+20,0	52	756,43	+20,5	49	757,32	+16,3	62	+20,5	+10,0	Serein.	N.
17	758,10	+17,7	64	757,64	+18,2	58	756,90	+18,2	51	756,54	+14,0	59	+18,2	+10,5	Très-petits nuages.	N. E.
18	755,04	+17,8	64	754,27	+19,3	54	753,24	+20,3	50	751,78	+16,2	55	+20,3	+10,5	Superbe.	N. E.
19	751,00	+18,7	64	750,28	+20 5	56	750,00	+22,2	53	750,40	+17,5	58	+22,2	+11,2	Superbe.	E.
20	750,70	+20,6	65	750,80	+22,5	64	749,97	+23,6	55	751,25	+18,8	51	+23,6	+12,5	Nuages.	N. E.
21	753,88	+19,2	55	753,58	+21,9	50	753,35	+22,4	47	754,30	+17,2	51	+22,4	+13,2	Quelques nuages.	N. E. fort.
22	756,34	+17,3	72	756,04	+21,8	56	755,55	+23,0	50	757,90	+15,5	75	+23,0	+12,0	Quelq. pet. nuages.	N. E fort.
23	759,55	+19,5	66	760,00	+20,2	66	759 40	+19,0	74	760,64	+18,5	68	+20,2	+13,7	Très-nuagenx.	N.
24	761,87	+20,3	61	761,16	+22,5	54	760,54	+22,5	51	760,90	+15,0	66	+22,5	+12,7	Nuages.	N. O.
25	760,52	+12,2	77	760,42	+14,1	66	760,37	+12,5	80	759,87	+10,6	80	+14,1	+10,6	Pluie fine.	N.
26	759,20	+15,6	70	758,70	+20,5	48	757,80	+20,8	44	757,50	+15,3	56	+21,0	+11,3	Petites éclaircies.	E fort
27	757,64	+18,2	55	757,56	+19,5	51	757 12	+20,5	50	756,94	+16,5	60	+20,5	+13,0	Petites éclaircies.	E. très-fort.
28	755,63	+18,0	62	754,80	+21,8	49	754,04	+21,8	46	754,10	+18,3	51	+21,8	+12,5	Nuageux.	N.
29	756,20	+15,7	69	756,05	+18,2	64	755,42	+19,5	55	756,22	+15,0	69	+19,5	+11,5	Beau.	N. très-fort.
30	757,67	+11,5	76	757,20	+15,0	68	756,54	+16,0	60	757,94	+11,8	67	+16,0	+11,3	Couvert.	N. E. fort.
31	759,70	+13,0	69	759,80	+16,0	51	759,64	+17,0	50	760,40	+13,4	60	+17,0	+10,0	Quelques éclaircies.	N.
1	757,47	+14,3	69	757,12	+16 4	63	756,52	+17,6	59	757,04	+12,3	74	+17,6	+ 8,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	754,38	+18,5	62	754,05	+19,9	55	753,41	+20,8	51	753 80	+16,2	59	+20,8	+10,4	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 2,030
3	758,02	+16,4	66	757,76	+19,2	56	757,25	+19,5	55	757,83	+15,2	64	+19,8	+11,9	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 2,020
	756,67	+16,4	66	756,36	+18,5	58	755,73	+19.3	55	756,30	+14,6	65	+19,4	+10 3	Moyennes du mois,	+ 14,9.



Ch. Marion del.

Durau sc.

Recherches *sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.*

Par M. Dulong.

(Académie des Sciences; séance du 18 mai 1828.)

PREMIÈRE PARTIE.

Pour traiter une multitude de questions théoriques ou pratiques, on a besoin d'estimer les quantités de chaleur qui correspondent à une certaine variation thermométrique de tel ou tel corps, et, par conséquent, de connaître la chaleur spécifique des diverses substances solides, liquides ou gazeuses, ainsi que les lois des variations de cet élément, lorsqu'il ne demeure pas sensiblement constant.

L'importance de la détermination exacte de ce coëfficient spécifique s'est fait sentir depuis long-temps : on en peut juger par les nombreux travaux qui se rapportent à ce sujet.

Les méthodes expérimentales applicables aux corps solides et aux liquides ont, dans ces dernières années, reçu des perfectionnemens remarquables. Quant aux fluides élastiques, il se présente d'autres difficultés qui proviennent, en majeure partie, de ce que leurs dernières particules étant douées d'une mobilité toujours très-grande, mais inégale pour chacun d'eux, les effets que l'analogie porte à regarder comme devant servir de mesure aux chaleurs spécifiques peuvent, dans ce cas, dépendre encore d'une autre cause, et quelquefois même devenir entièrement étrangers aux différences de chaleur

spécifique. D'ailleurs, à l'égard de cette classe de corps, la question acquiert plus d'étendue : les variations de température nécessairement accompagnées d'un changement correspondant de volume, dans les solides et les liquides, peuvent être observées isolément dans les fluides élastiques, en sorte que, pour ceux-ci, la chaleur spécifique peut et doit être envisagée de deux manières différentes : ou bien avec changement de volume sous une pression constante, ou bien sous un volume invariable, avec une élasticité plus ou moins grande. Enfin, il est très-probable que des changemens de volume aussi grands que ceux qui peuvent s'observer dans les gaz, entraînent des variations considérables dans le coëfficient de la chaleur spécifique; ce qui rend indispensable la recherche des lois de ces variations.

Malgré les efforts multipliés d'un grand nombre de physiciens qui se sont occupés de ces questions, on peut dire que nous sommes encore bien loin d'en posséder une solution complète.

Je ne retracerai pas ici l'histoire des premières tentatives dont les défauts ont depuis long-temps été signalés; toute incertitude semblait enfin avoir cessé, du moins quant aux chaleurs spécifiques des gaz soumis à une pression constante, par le travail très-étendu et justement estimé de MM. Laroche et Bérard (1), lorsque M. Haycraft, d'abord, et ensuite MM. de La Rive et Marcet sont venus révoquer en doute les résultats des physiciens français, et chercher, par des moyens diffé-

(1) *Annales de Chimie*, t. LXXXV, p. 72 et 113.

rens, à établir ce principe : que tous les gaz simples ou composés ont, sous le même volume et à force élastique égale, la même chaleur spécifique.

On doit regretter que le premier n'ait pas décrit ses appareils avec tous les détails nécessaires pour permettre d'apprécier les causes d'erreur que comporte sa méthode. Les circonstances qui, à une certaine époque, paraissent les plus indifférentes, peuvent acquérir une haute importance, lorsque la science a fait quelques pas de plus.

L'appareil de M. Haycraft (1) ne diffère pas essentiellement de celui que MM. Laroche et Bérard avoient employé. Mais, au lieu de mesurer, comme ceux-ci, l'élévation de température produite, dans le calorimètre, par un certain volume de gaz, M. Haycraft a établi, l'un à côté de l'autre, deux appareils semblables en tout, et il a cherché à constater si, toutes les circonstances étant les mêmes de part et d'autre, des volumes égaux de deux gaz différens cédaient aux deux calorimètres des quantités de chaleur égales ou inégales.

De ces expériences il croit pouvoir déduire cette loi générale : *que tous les gaz simples ou composés ont, à volume égal, la même capacité pour la chaleur.* Quoique l'auteur ne s'explique point à cet égard, il est évident que sa proposition concerne seulement les fluides élastiques soumis à une pression égale et constante.

Nous ferons d'abord remarquer que l'auteur n'a expérimenté que sur six gaz différens dont quatre sont

(1) *Edimburg's philosoph. Transact., Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XXVI, p. 298.

simples, et que, des deux autres qui sont l'acide carbonique et le gaz oléfiant, le dernier a constamment indiqué une capacité supérieure. Déjà les résultats de MM. Laroche et Bérard et les remarques que nous avions faites sur l'erreur qui devait affecter spécialement le coëfficient relatif au gaz hydrogène (1), rendaient très-probable que les gaz simples avaient, sous le même volume, la même chaleur spécifique.

Les expériences de M. Haycraft tendent à confirmer cette proposition; mais je ne pense pas qu'elles autorisent à y comprendre aussi les gaz composés. L'acide carbonique est le seul corps de cette classe dont la chaleur spécifique n'ait pas excédé celle des gaz simples, et, lors même que le procédé expérimental ne donnerait prise à aucune objection, il ne serait pas permis d'étendre, à tous les autres corps, le résultat d'une observation faite sur un seul. Malheureusement l'omission de tous les détails dans la description des parties essentielles de l'appareil ne laisse pas la possibilité de lever les doutes que suggère la lecture du Mémoire de M. Haycraft. Il aurait été utile de savoir comment les serpentins étaient disposés dans les calorimètres, si toutes leurs courbures étaient placées dans un même plan horizontal ou vertical, ou si elles avaient la forme de l'hélice qu'on leur donne assez souvent; de savoir, enfin, si le gaz entrait par la partie supérieure ou par l'extrémité inférieure : aucune de ces circonstances n'est indifférente.

Il paraît que M. Haycraft a fait usage d'un thermomètre à boule; et il passe entièrement sous silence l'arti-

---

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. x, p. 406.

fice qu'il a dû employer pour évaluer exactement la température moyenne du calorimètre. Le comte de Rumford avait proposé de placer dans l'axe de l'instrument un thermometre à réservoir cylindrique, d'une longueur égale à la profondeur du premier. J'ai fait voir anciennement que ce moyen pouvait encore occasioner des erreurs assez grandes, et qu'il était bien préférable de mélanger toutes les parties du liquide, afin de leur donner une température uniforme. Ne connaissant, du reste, ni la construction du calorimètre, ni la manière dont l'auteur s'en est servi, il est impossible de prononcer avec certitude sur le genre d'erreur inhérent à ce procédé; mais, puisque M. Haycraft ne fait mention d'aucune précaution spéciale pour se garantir des effets de l'inégale distribution de la chaleur qui a pu résulter de ce que des gaz différens, en parcourant un même conduit, perdent plus ou moins promptement leur excès de température, les circonstances étant égales d'ailleurs, il est très-probable que la différence, assez faible, qui existe entre la capacité de l'acide carbonique et celle des gaz simples, aura été masquée, dans ses expériences, par la cause que je viens de signaler.

Quelque temps après, MM. Aug. de La Rive et Marcet publièrent, sur le même sujet, un travail fort étendu (1), et, par un procédé tout autre, parvinrent à la même conclusion que M. Haycraft, avec cette différence, cependant, que la loi annoncée par celui-ci se rapporte aux gaz soumis à une pression égale et constante, tandis que MM. de La Rive et Marcet supposent

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XXXV, p. 5.

un volume constant. Le talent bien connu de ces jeunes physiciens, le soin avec lequel les observations paraissent avoir été faites, la simplicité de la loi, sa coïncidence avec les résultats de Haycraft, tout semble concourir pour donner une grande probabilité à l'opinion des savans genévois. Cependant, si l'on soumet à un examen réfléchi les principes sur lesquels repose leur méthode expérimentale, on ne tarde point à s'apercevoir que le phénomène auquel ils ont eu recours est trop complexe pour qu'il soit possible d'en tirer une mesure de la chaleur spécifique des gaz.

C'est en observant le refroidissement ou le réchauffement d'un même volume de tous les gaz contenu dans le même vase, et placé sous les mêmes influences, qu'ils ont cru pouvoir déterminer les rapports de leur chaleur spécifique. En thèse générale, il existe, en effet, une relation nécessaire entre la chaleur spécifique d'un corps et le temps qui s'écoule pendant qu'il subit une certaine variation thermométrique, sous l'influence d'une cause extérieure.

Nous avons fait connaître, Petit et moi (1), les précautions qu'il convient de prendre à l'égard des corps solides, pour que la relation dont il s'agit se présente de la manière la plus simple, et que l'observation du temps de refroidissement ou de réchauffement donne immédiatement le rapport des chaleurs spécifiques. La première condition à remplir, c'est que la quantité de chaleur absorbée ou perdue par l'enveloppe destinée à contenir les corps soumis à l'observation ne soit pas une

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. x, p. 400.

fraction trop grande de la totalité de la chaleur perdue ou gagnée dans l'expérience : voilà ce qu'il est presque impossible de réaliser avec les fluides élastiques.

Les premières expériences de MM. de La Rive et Marcet ont été faites dans un ballon de verre de 4 cent. de diamètre et d'un $\frac{1}{2}$ millim., environ, d'épaisseur. Avec ces dimensions, le poids du verre devait être de $7^g,017$, et celui de l'air à $0^m,65$, et à 20° de $0^g,036$; la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier la température de l'enveloppe, dans le rapport de 126 : 1 avec celle qu'aurait exigée, pour s'élever d'un même nombre de degrés, l'air qu'elle contenait. Pour un autre gaz possédant une capacité plus grande des 0,25 de celle de l'air, la chaleur correspondante à cette différence de capacité ne ferait que la $\frac{1}{500}$ partie de la quantité totale. Comment serait-il possible d'apprécier d'aussi petites fractions ? Le refroidissement ou le réchauffement du même nombre de degrés, dans ces deux cas, correspondrait à des temps qui ne différeraient que de 36 tierces sur 5′.

Dans les premiers essais, on plongeait subitement, dans un bain d'eau à 30°, le ballon successivement rempli de divers gaz sous une même prsesion et à la température initiale de 20°. Le réchauffement produit en 4″, et mesuré par l'augmentation même d'élasticité de chaque fluide, s'est trouvé différent pour chacun d'eux : résultat que les auteurs ont, avec raison, attribué à une différence de conductibilité pour la chaleur.

Déjà, plusieurs fois, les physiciens ont cru reconnaître une grande inégalité de la part des divers fluides élastiques, dans la propriété de conduire ou de transporter la chaleur; mais cette propriété n'a pas toujours été bien nette-

ment définie. Ce que nous avons nommé *pouvoir refroidissant* des fluides élastiques (1) est un effet composé qui dépend tout à la fois et de leur capacité pour la chaleur et de l'inégalité de masse de leurs dernières particules, d'où résulte l'inégalité des vitesses qui leur sont communiquées par une même impulsion. Nous avons fait connaître les moyens de mesurer exactement ce coëfficient et les lois suivant lesquelles il varie avec la force élastique de chaque gaz et l'excès de température du corps chaud. Toutes les fois qu'il s'agira d'évaluer la perte de chaleur occasionée, dans un corps, par le contact d'un gaz dont l'élasticité sera connue, ainsi que la différence de température, cet effet pourra se calculer d'après les principes établis dans le Mémoire cité. Mais souvent on a moins à s'occuper de la quantité de chaleur enlevée que de la promptitude plus ou moins grande avec laquelle une masse de gaz se met en équilibre de température avec les parois qui servent à la contenir. Dans ce cas, il faut avoir égard seulement à l'inégale mobilité des particules fluides; mais ce genre de phénomène ne peut plus être soumis au calcul, d'autant plus qu'il est encore subordonné aux dimensions et à la configuration du vase. Avant que cette propriété fût bien constatée et rapportée à sa véritable origine, on attribuait à des différences de capacité pour la chaleur, des phénomènes tout-à-fait étrangers à cet élément, et qui ne dépendent que de la densité plus ou moins grande des divers fluides. Suivant la disposition des appareils, on était porté à tirer des conséquences

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, p. 350.

contraires sur l'ordre de supériorité des gaz relativement à la chaleur spécifique. Ainsi, dans le cas où c'était un thermomètre plongé dans la masse fluide, le gaz le plus facile à mettre en mouvement produisait un effet plus marqué; ce qui devait le faire regarder comme possédant une capacité plus grande (1). Si l'on recherchait, au contraire, les temps que deux volumes égaux de gaz différens exigeaient pour se mettre en équilibre de température avec les parois, c'est le gaz le plus mobile qui demandait le moins de temps, et qui paraissait avoir la capacité la plus faible (2).

MM. de La Rive et Marcet ont pensé qu'ils pourraient se mettre à l'abri des effets de la conductibilité en employant quelques-unes des précautions que nous avons indiquées dans notre Mémoire sur la chaleur spécifique des corps solides (3). Au lieu d'échauffer brusquement l'enveloppe, ils l'ont placée dans une enceinte vide, dont les parois étaient maintenues à une température constante et peu supérieure à celle des gaz. Dès-lors, ils n'ont plus aperçu de différence sensible entre les températures prises, pendant le même temps, par tous les gaz; d'où ils ont conclu que tous possèdent, à volume égal, la même capacité pour la chaleur.

Quoique l'on désigne par le même nom, dans les solides et les gaz, la propriété de transmettre la chaleur, il ne faut pas oublier que la conductibilité des solides, qui n'est sans doute qu'un rayonnement à petites distances, est d'une nature très-différente du transport des

(1) *Mémoires d'Arcueil*, t. 1, p. 201.

(2) *Journal de Physique*, novembre 1819, t. LXXXIX, p. 337.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 400.

parties du fluide inégalement chaudes, lequel constitue, à proprement parler, la conductibilité des gaz. Pour se rendre raison du résultat observé par MM. de La Rive et Marcet, et qui me paraît se rattacher encore à cette dernière propriété et non à la capacité, il faut se rappeler 1° que les quantités absolues de chaleur prises par les gaz, dans ces expériences, formaient une si petite fraction de la chaleur totale du système, qu'on peut ne pas y avoir égard. 2° Que les temps employés par les divers gaz pour s'échauffer d'un même nombre de degrés, dépendent exclusivement, dans les conditions de l'expérience dont il s'agit, de la rapidité plus ou moins grande du mélange des parties intérieures du fluide avec les parties extérieures, qui reçoivent seules la chaleur, par communication immédiate, des parois de l'enveloppe. 3° Que tous les fluides ayant la même force élastique, ces temps différeraient d'autant plus entre eux que l'excès de température du même vase serait plus considérable; de sorte que si ses parois s'échauffaient très-lentement, la différence pourrait devenir insensible. 4° Que dans le mouvement progressif de la température, le gaz doit toujours indiquer une moyenne inférieure à la température réelle des parois au même instant; mais que le mélange des parties inégalement chaudes d'un même gaz se faisant d'autant plus rapidement que ses molécules sont plus distantes ou que sa force élastique est plus petite, la quantité dont la température du fluide est en retard sur celle du vase, doit diminuer avec l'élasticité de ce fluide, et l'égalité du réchauffement des gaz de nature diverse, paraître d'autant plus exacte, que les fluides que l'on compare ont une élasticité moindre.

C'est surtout ce dernier résultat, c'est-à-dire, la diminution du temps nécessaire pour produire le même effet thermométrique, dans le même volume d'un gaz de plus en plus raréfié, qui a paru à MM. de La Rive et Marcet un argument sans réplique en faveur de leur procédé ; et, dans un nouveau travail, dont un extrait nous a été communiqué dans la dernière séance de l'Académie, ils reproduisent la même idée qu'ils avaient déjà énoncée dans le premier Mémoire, savoir : que, puisque leur appareil est assez sensible pour montrer la diminution de capacité qui tient au changement de densité, il doit encore l'être suffisamment pour accuser la différence de capacité qui tiendrait à la diversité de nature ; mais il me semble que, pour rendre ce raisonnement péremptoire, il faudrait commencer par prouver que l'inégalité des temps de réchauffement de volumes égaux du même gaz pris avec des densités différentes, dépend exclusivement de l'altération survenue dans la chaleur spécifique. Essayons de vérifier si les résultats en question peuvent se concilier avec cette supposition.

On trouve, dans le Mémoire de MM. de La Rive et Marcet (1), une série d'observations relatives à l'air atmosphérique, d'une force élastique comprise entre 65 et 26 centimètres. Au lieu des temps employés pour un réchauffement égal, dans les divers cas, c'est le nombre des degrés de température gagnés pendant le même temps qui est indiqué ; ce qui rend la comparaison un peu plus pénible. Toutefois si, en partant des autres données de l'expérience rapportées plus haut, on calcule la température qu'aurait dû manifester le gaz, après l'intervalle constant de 5′, en supposant que sa chaleur spécifique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV, p. 28.

fût réduite à zéro, par le fait de la raréfaction, on trouve, au lieu de 6°, 3, qui correspond au gaz de 65 centim. de pression, 6°, 329; or, dans le tableau des observations que nous venons de citer, une diminution de 6 centimètres seulement dans l'élasticité de l'air, entraîne une différence déjà huit fois plus grande; en sorte que toutes les observations conduiraient à une valeur négative (1) pour la capacité de l'air dilaté. Ce calcul,

---

(1) Appelons T l'excès variable de la température de l'enceinte sur celle du matras; S la surface extérieure de ce vase, e son pouvoir émissif ou absorbant, V son volume, D la densité et C la chaleur spécifique moyennes; enfin t le temps. Comme il ne s'agit ici que de petites différences de température, on peut, sans erreur sensible, faire usage de la loi de Newton. La vitesse de réchauffement sera, d'après l'énoncé même de cette loi, proportionnelle à l'excès T de la température de l'enceinte. n exprimant la valeur de cette vitesse, pour 1° d'excès de température, on aura en général $\frac{dT}{dt} = -nT$. Or, il est facile de voir que la constante n est directement proportionnelle à la surface s et au pouvoir absorbant e (puisqu'il s'agit d'une enceinte vide), et qu'elle doit être en raison inverse du poids VD du corps (le gaz et son enveloppe), et de la capacité C du système. L'équation devient ainsi $\frac{dT}{dt} = -\frac{Se}{VDC}T$, ou $\frac{dT}{T} = -\frac{Se}{VDC}dt$, et, en intégrant, Log. . $\frac{A}{T} = \frac{Se}{VDC}t$: en nommant A la valeur de T lorsque $t = 0$.

Après un temps θ, l'enveloppe contenant un certain gaz, l'excès de température sera T', et, après le même temps θ, l'enveloppe renfermant un autre gaz, l'excès sera T''. On

contre lequel je ne vois pas qu'on puisse élever d'objection, suffirait pour montrer que ce n'est pas à une diminution de capacité qu'il faut attribuer l'échauffement plus rapide du même volume de gaz, quand sa densité s'affaiblit. Je crois avoir assigné précédemment la vraie cause du phénomène.

En définitive, il ne me paraît pas possible d'imaginer une disposition d'appareil, ou une manière d'opérer, qui permette de conclure les chaleurs spécifiques des gaz, de l'observation des temps de leur réchauffement ou de leur refroidissement.

Les résultats de Laroche et Bérard sont donc encore ceux qui doivent inspirer le plus de confiance; et, s'ils

---

aura donc $\text{Log.}\frac{A}{T'} : \text{Log.}\frac{A}{T''} :: \frac{1}{D'C'} : \frac{1}{D''C''}$. Séparant les élémens relatifs à l'enveloppe de ceux du gaz qu'elle renferme, on aura, en nommant p le poids du verre, et c sa chaleur spécifique : $\text{Log.}\frac{A}{T'} : \text{Log.}\frac{A}{T''} :: p''c'' + pc, : p'c' + pc$; dans la série d'expériences dont il s'agit, $\frac{p'c'}{pc} = \frac{1}{126}$, pour l'air à $0^m,65$ et à $20°$. Il sera donc facile de tirer, de la proportion précédente, ou la capacité c'' du même gaz, dont le poids p'' sera donné, ainsi que les excès T' et T'', correspondans au même temps écoulé; ou bien la valeur de T'', que l'on devrait observer si c'' prenait une valeur déterminée.

Le 2e Mémoire de MM. de La Rive et Marcet, dont j'ai plus haut annoncé l'extrait, vient de paraître pendant l'impression de celui-ci, dans le Numéro de mai de ces Annales. Les objections précédentes conservent la même force relati-

laissent encore désirer une plus grande précision, ils suffisent bien pour mettre hors de doute que tous les gaz simples ou composés n'ont pas, sous le même volume, une égale capacité pour la chaleur.

Toutefois ces déterminations se rapportent seulement aux gaz soumis à une pression constante ; la question relative à la supposition d'un volume constant reste tout entière. Envisagée sous le point de vue expérimental, celle-ci présente de beaucoup plus grandes difficultés que la première; jusqu'à présent même aucune méthode directe n'a été indiquée pour la résoudre.

Mais une des inspirations les plus heureuses de M. de Laplace, a fait découvrir, dans la théorie mathématique de la propagation du son, certaines relations

---

vement aux conséquences que les auteurs tirent de leurs nouvelles expériences. Avec le ballon pesant 22 grammes et renfermant 0,4 gram. d'air, qu'ils ont substitué au premier, le rapport des quantités de chaleur nécessaires pour produire une même variation de température dans l'air et dans son enveloppe, serait à peu près $\frac{1}{53}$, au lieu de $\frac{1}{126}$, qui convenait au premier appareil ; ce qui n'apporterait qu'un changement insignifiant dans le résultat du précédent calcul. Il paraît que le réchauffement du système était encore trop rapide pour que l'hydrogène s'accordât avec les autres gaz. En recouvrant d'une feuille d'argent la surface extérieure du ballon, je suis persuadé qu'alors on ne trouverait plus de différence, même pour ce gaz, dont les molécules possèdent en effet une mobilité beaucoup plus grande que celle de tous les autres, ainsi qu'on peut le prévoir, en comparant les pesanteurs spécifiques de tous ces fluides.

entre les chaleurs spécifiques d'un même gaz considérées sous ces deux aspects différens.

On sait que c'est ce grand géomètre, dont nous ressentons encore si vivement la perte, qui imagina le premier que la différence entre l'évaluation de la vitesse du son dans l'air, par le calcul et par l'observation, pourrait bien provenir de ce que Newton et les géomètres qui depuis étaient parvenus au même résultat que lui, n'avaient point eu égard, dans le calcul, aux variations de température qui accompagnent les changemens subits de densité dans les fluides élastiques. MM. Biot (1) et Poisson (2) firent voir, en effet, que, en tenant compte de cette cause, la vitesse calculée devait se rapprocher davantage de la vitesse réelle. Toutefois on manquait alors de données physiques indispensables pour vérifier complètement l'exactitude de cette conjecture (3).

Plus tard, M. de Laplace soumit cette idée à un nouvel examen, et prouva que la vitesse réelle du son devait s'obtenir en multipliant la vitesse calculée d'après la formule de Newton, par la racine carrée du rapport de la chaleur spécifique de l'air, sous une pression cons-

---

(1) *Journal de Physique*, t. LV, p. 173.

(2) *Journal de l'Ecole polytechnique*, 14e Cahier, p. 362.

(3) C'est, sans doute, par inadvertance que le savant auteur du premier des deux Mémoires que nous venons de citer, cherche à déduire, de la seule connaissance du coëfficient de la dilatation des gaz, l'élévation de température qui résulterait, dans l'air, d'une compression déterminée. (Mémoire cité, page 181.)

tante, à la chaleur spécifique du même fluide, sous un volume constant (1).

M. Poisson (2) parvint aussi au même théorème par un calcul plus direct et complètement débarrassé des hypothèses fort peu probables que l'auteur de la mécanique céleste avait adoptées touchant la manière d'être de la chaleur dans les fluides élastiques.

Une expérience de MM. Clément et Désormes (3), répétée avec des appareils plus parfaits et dans des circonstances plus variées par MM. Gay-Lussac et Welter (4), permit de calculer, pour l'air atmosphérique, la valeur de ce rapport des deux chaleurs spécifiques dont il vient d'être fait mention; et, en la substituant dans la formule générale, la vitesse du son ainsi obtenue ne différa plus, que de quelques mètres, de la vitesse observée.

D'après les expériences de MM. Gay-Lussac et Welter, citées dans la Mécanique céleste, il paraîtrait que ce rapport des deux chaleurs spécifiques serait sensiblement constant pour l'air atmosphérique à toutes températures et à toutes pressions. Cette condition, introduite dans le calcul, permettrait d'assigner les variations de température qui correspondent aux changemens brus-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. III, p. 238; et *Mécanique céleste*, t. V, p. 123.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 337; et *Connaissance des Temps*, 1826, p. 257.

(3) *Journal de Physique*, t. LXXXIX, p. 333.

(4) *Mécanique céleste*, t. V, p. 125.

ques de densité d'une masse quelconque d'air ; et si l'on y joignait l'hypothèse, à la vérité fort invraisemblable, d'une capacité constante à toute température sous la même pression, on pourrait arriver à l'expression générale de la chaleur spécifique de l'air atmosphérique à force élastique constante, ou à volume invariable (1).

Enfin, en étendant la même supposition à tous les autres gaz, on pourrait résoudre toutes les questions relatives aux chaleurs spécifiques des divers fluides élastiques, par la seule connaissance du rapport des deux chaleurs spécifiques, déterminé pour chacun d'eux ; et au moyen d'une seule observation faite sous une pression quelconque. Ces lois sont trop importantes pour que l'on ne cherche pas à les vérifier dans leurs principales conséquences. Lors même que les hypothèses sur lesquelles elles sont fondées ne seraient pas conformes à ce qui existe, la détermination exacte du rapport des deux chaleurs spécifiques, pour chacun des gaz en particulier, n'en demeurerait pas moins une acquisition très-utile pour la science, puisque l'on pourrait alors conclure de la chaleur spécifique à pression constante, la seule que

---

(1) Poisson, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 341. M. Ivory, *Philos. Magazine new series*, vol. 1, p. 249, donne une autre expression du même élément ; mais M. Avogadro (*Memorie della reale Academia delle scienze di Torino*, t. XXXIII, p. 237.) a fait voir comment M. Ivory avait été induit en erreur. On verra plus loin que mes observations m'ont conduit à une conséquence opposée à celle que le même géomètre avait tirée de sa théorie générale (*Phil. Magazine*, t. 1, p. 253.

l'on sache mesurer directement, la chaleur spécifique à volume constant, qui intéresse le plus la théorie générale de la chaleur, et, enfin, la quantité de chaleur correspondant pour chaque gaz à une dilatation ou une condensation déterminée (1).

Malgré toute l'habileté des observateurs et la perfection des appareils, je ne crois pas que l'on puisse arriver à une approximation suffisante, par un moyen analogue à celui qu'ont employé les physiciens que je viens de citer.

J'ai pensé qu'on y parviendrait plus sûrement en recherchant la vitesse réelle du son dans chaque fluide élastique et en la comparant, conformément à la théorie de M. Laplace, avec celle qu'indiquerait la formule de Newton.

---

(1) Les essais ingénieux de M. Dalton (*Mém. de Manch.*, vol. v, p. 525, et *New System. of Chem. philos.*, t. I, p. 127) pouvaient bien prouver que les variations thermométriques observées dans un gaz, dont on change brusquement la densité, étaient loin de représenter le changement de température réellement produit dans le fluide élastique; mais ils n'auraient pu servir à une évaluation suffisamment approchée de la quantité de chaleur correspondant à une condensation déterminée.

Quant au moyen indiqué par M. Despretz (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVII, p. 182.) comme propre à déterminer la chaleur dégagée par la condensation de l'oxigène et de quelques gaz brûlés, il ne pourrait conduire même à une approximation grossière des quantités qu'il s'agit de mesurer. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que la chaleur dégagée par une compression du gaz oxigène qui en doublerait la densité (supposition conforme à l'expérience de M. Despretz) ne ferait pas $\frac{1}{2}$ centième de la chaleur produite par la

Nous admettrons donc, comme un principe démontré, que le carré du quotient de la vitesse réelle du son dans un fluide élastique quelconque, divisée par la vitesse calculée d'après la formule de Newton, est égal au rapport de la chaleur spécifique sous un volume constant (1). Ainsi la recherche de ce rapport se réduit à celle des vitesses réelles du son dans les divers fluides élastiques.

---

combinaison de ce gaz avec le charbon, c'est-à-dire, de la quantité que l'on mesure immédiatement par le mode d'expérimentation qu'il propose; et si les autres gaz abandonnaient, pour une même réduction de volume, des quantités de chaleur plus petites ou plus grandes d'$\frac{1}{3}$ ou d'$\frac{1}{4}$, ces différences ne correspondraient qu'à 1 ou 2 millièmes des nombres donnés par l'observation; de sorte que la quantité que l'on chercherait à déterminer serait *au moins quinze ou vingt fois plus petite que les erreurs inévitables dans ce genre d'expériences*. Si M. Despretz a exécuté le projet de recherches qu'il annonce dans le Mémoire cité, je suis persuadé qu'il n'a trouvé aucune différence entre les quantités de chaleur développées par la combinaison de l'oxigène d'une densité simple, puis double, avec le même corps, quel que soit l'état solide ou gazeux du produit de la combustion.

(1) Soient h la hauteur du baromètre, g l'intensité de la pesanteur, D la densité du gaz, celle du mercure étant prise pour unité; t la température au-dessus de zéro, v la vitesse du son d'après l'observation, et k le rapport des deux chaleurs spécifiques sous une pression constante et sous un volume constant, on a :

$$k = \frac{v^2}{\frac{gh}{D}.(1 + t, 0{,}00375)}.$$

Pour tout autre gaz que l'air atmosphérique, on ne peut songer à mesurer directement la vitesse de propagation d'une onde sonore ; il faut évidemment recourir à un moyen indirect. La théorie des instrumens à vent en a suggéré un qui a été indiqué et mis, pour la première fois, en pratique par Chladni et Jacquin (1). Ce moyen consiste à faire parler un même tuyau, à embouchure de flûte, successivement avec tous les fluides élastiques, supposés à la même température, et à déterminer la hauteur du ton donné par chacun d'eux. En admettant que la colonne fluide contenue dans l'instrument éprouve le même mode de subdivision dans tous les cas, qu'il corresponde, par exemple, à ce que l'on nomme le son fondamental, ou le plus grave de tous ceux que la théorie de Bernoulli indique pour le même tuyau, on arrive facilement à connaître la longueur d'une onde et sa durée dans chaque fluide élastique et, par conséquent, la vitesse avec laquelle un ébranlement se propagerait dans chacun d'eux (2).

---

(1) Chladni, *Traité d'Acoustique*, p. 87 et 274. Paris, 1809.

(2) En nommant λ la longueur d'une onde condensante ou dilatante, v sa vitesse de propagation dans un fluide élastique, t la durée de chaque demi-oscillation positive ou négative d'une tranche du fluide, on a, comme l'on sait, $\lambda = vt$, ou, en prenant le nombre n de vibrations dans une seconde, $v = \lambda n$. Dans la théorie de Bernoulli, le nombre des concamérations entières étant p, il existe la relation générale $(p+1)\lambda = l$; en appelant l la longueur d'un tuyau ouvert par les deux bouts ; pour le ton fondamental $p = 0$, $\lambda = l$; et, partant, $v = ln$. Si l'on se sert du même tuyau pour tous

Les expériences de Chladni ne peuvent être considérées que comme une ébauche très-imparfaite ; il serait impossible d'en rien tirer pour la solution du problème qui nous occupe.

Kerby et Merrick (1) en Angleterre, perfectionnèrent l'appareil de Chladni ; ils étendirent leurs observations à un plus grand nombre de corps, et, surtout, mirent plus de précision dans la détermination du nombre de vibrations propre à chaque ton. Peu de temps après, le professeur Benzemberg de Dusseldorf (2) fit de nouvelles observations au moyen d'un appareil tout-à-fait identique avec celui de Chladni, mais en mesurant, à l'aide d'un monocorde, les nombres de vibrations de chaque son. Enfin, M. Richard Van Rees prit pour sujet d'une thèse inaugurale soutenue à Utrecht, en 1819, la détermination de la vitesse du son dans les fluides élastiques (3) et exécuta, à cette occasion, dans le labo-

---

les gaz, on voit que les vitesses de propagation d'une onde, dans tous ces fluides, sont directement proportionnelles aux nombres de vibrations des tons qu'ils produisent.

(1) *Nicholson's journal*, t. XXVII, p. 269, et t. XXXIII, p. 161.

(2) *Annalen der Physik von Gilbert; neue Folge*, t. XII, p. 12.

(3) *Dissertatio physico-mathematica inauguralis de celeritate soni per fluida elastica propagati. Trajecti ad Rhenum.* John Altheer, in-4°, 1819. On trouve un extrait de cet ouvrage dans le tome XV, page 102 de la *Bibliothèque universelle*. Il n'existe pas dans le commerce, et je n'ai pu me le procurer que par l'obligeance de M. Hachette et de M. Quetelet, de Bruxelles.

ratoire de M. Moll, une longue suite d'expériences qui paraissent avoir été conduites avec beaucoup de soin. On verra, cependant, que par les erreurs dont elles sont affectées, elles ne permettraient, pas plus que les précédentes, de découvrir la loi du phénomène.

La discordance des résultats obtenus par les habiles expérimentateurs que je viens de citer, ne laissait guère d'espoir d'arriver à une solution satisfaisante de la question par l'emploi des mêmes procédés.

On devait soupçonner que ces observations n'étaient pas exactement comparables, soit parce que les gaz n'avaient pas toujours été exempts d'impuretés, soit parce que le mode d'insufflation pouvait, indépendamment de toute autre cause, faire varier la hauteur du ton. Je résolus donc de reconnaître et de vaincre, s'il était possible, les difficultés inhérentes à ce sujet.

D'abord, je voulus savoir quel degré de précision on pouvait attendre de ce genre d'expériences ; pour cela, je fis parler des tuyaux de divers calibres avec de l'air atmosphérique. Ces tuyaux, à embouchure de flûte, réunissant les proportions que l'expérience a fait découvrir comme les meilleures pour obtenir un son plein et difficilement variable, étaient placés horizontalement dans l'air libre, et l'on y faisait passer un courant d'une vitesse constante, à l'aide d'un gazomètre muni d'une éprouvette qui laissait juger le degré de pression initiale. Cette pression était ordinairement de 3 centimètres d'eau.

Pour mettre sa théorie à l'épreuve, Daniel Bernoulli avait déjà comparé les tons rendus par deux tuyaux de longueurs différentes, fermés par une de leurs extré-

mités (1) ; mais l'un des deux tons était obtenu en soufflant avec la bouche, à quelque distance, dans un tuyau fermé par un bout : tous ceux qui ont fait cette expérience savent que le son produit ainsi n'est ni assez distinct, ni assez soutenu pour que l'on puisse garantir une grande précision dans les accords. D'ailleurs, de cette manière, on ne pourrait vérifier que la relation qui existe entre la longueur des colonnes vibrantes et les intervalles musicaux qui leur correspondent ; mais il a aussi cherché à déterminer, par expérience, le nombre absolu de vibrations d'un son rendu par un tuyau d'une longueur donnée.

Sa formule indiquait 115 vibrations par seconde pour le ton d'un bourdon de 4 pieds, et le nombre de vibrations déterminé par une corde à l'unisson était de 116. La coïncidence semblait parfaite; cependant, si l'on examine les données du calcul, on voit qu'il prend 12000 pour le rapport de la densité du mercure à celle de l'air d'une force élastique de 28 p. ; ce qui supposerait une température de 39° centigrades, supérieure de beaucoup, sans doute, à celle que possédait l'air au moment de l'expérience, et qui n'est point indiquée ; enfin, si l'on fait entrer dans la formule, non plus la vitesse déduite de l'ancienne théorie, mais la vitesse observée dans l'atmosphère, la coïncidence que Bernoulli avait cru remarquer n'existe plus : car on trouve que, dans son expérience, le ton rendu par le tuyau de 4 p. bouché devrait être, à la température ordinaire de 20°,

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris ;* 1762, p. 467.

de 132,7 vibr. par seconde, au lieu de 116 donné par la corde vibrante. L'expérience de Bernoulli était donc insuffisante pour la vérification dont il s'agit. Le même géomètre avait indiqué un procédé fort ingénieux, et qui paraît susceptible d'une grande exactitude, pour mesurer la longueur des colonnes d'air qui vibrent à plein orifice. Ce procédé consiste, comme l'on sait, à enfoncer un piston gradué dans le tube sonore jusqu'à ce que celui-ci rende le même ton que lorsqu'il était ouvert. La distance de la surface antérieure du piston à l'orifice du tube est prise pour la longueur de la colonne d'air vibrant à plein orifice dans le tuyau bouché par un bout qui serait à l'unisson du premier. C'est ce moyen que j'ai d'abord employé sur des instrumens de longueurs très-différentes, en y joignant la détermination du nombre exact de vibrations correspondant à chaque son. Pour ce dernier élément, la sirène de M. Cagniard de Latour (1) m'a paru ne rien laisser à désirer. Quand on s'est familiarisé avec cet instrument, la précision de ses indications est presque illimitée. La sirène dont je me sers habituellement porte un disque mobile assez épais pour conserver une vitesse invariable pendant les intermittences très-courtes du courant qui la fait parler. Une soufflerie d'un orgue de Grenié, qui permet d'augmenter à volonté la vitesse du vent en appuyant plus ou moins sur une pédale, sert à entretenir le mouvement du plateau à un degré tel que le ton de la sirène se maintienne à l'unisson de celui

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 167, et t. XVIII, p. 438.

que l'on veut évaluer : pour des sons purs et forts, l'oreille est sensible à de très-petites différences, et en soutenant pendant 4′ au moins, comme je l'ai toujours fait, le mouvement du plateau, si l'unisson est d'ailleurs bien observé, on voit que les seules erreurs que l'on puisse commettre en engrenant la roue du compteur, ou en l'arrêtant, se trouvent réparties sur un intervalle aussi grand qu'on le veut, de manière à s'affaiblir de plus en plus, d'après un principe analogue à celui de la répétition des angles.

Il serait inutile de décrire en détail des expériences qui ont toutes été faites de la même manière : je me contenterai d'en rapporter les résultats dans le tableau ci-joint :

Etat de l'embouchure.	Nos des expériences.	Longueur du tuyau.	Largeur du tuyau.	Profondeur du tuyau.	Largeur de la bouche.	Pression dans le gazomètre, en eau.	Nombre de vibrations par seconde sexag.	Distance de la surface antérieure du piston à l'orifice.	Température de l'air pendant l'expérience.	Vitesse du son d'après la formule $33^m\sqrt{1+0,00375\,t}$.	Vitesse du son, déduite demi-concamération finale.
Bouche libre.	n° 4	60c,2	25m,5	32m	5m	3c	491,4	33c,1	20°	345m,2	325,3
	5	id.	id.	id.	id.	id.	490,6	33 ,1	id.	id.	324,7
	6	id.	id.	id.	id.	5	504,6	32 ,45	20 ,5	....	327,5
	32	id.	id.	id.	id.	3	495,6	33 ,16	id.	....	328,6
	33	29 ,1	18	23	4	3	973,2	16 ,77	20 ,3	....	326,4
	34	id.	id.	id.	id.	id.	973,6	16 ,78	id.	....	326,6
	38	127 ,15	62	74	8	id.	239,3	67 ,6	20	345 ,2	323,7
	63	62 ,2	14	15	5	3	487,4	32 ,9	9	338 ,5	320,7
	63 *bis.*	id.	id.	id.	id.	id.	494	32 ,4	id.	id.	320,1
Bouche couverte d'un entonnoir de fer-blanc.	8	60 ,2	25 ,5	32	5	3	466,6	35 ,5	20	345 ,2	331,28
	9	id.	id.	id.	id.	id.	463,4	36 ,3	id.	id.	336,4
	10	id.	id.	id.	id.	id.	467	35 ,95	id.	id.	335,77
Embouchure de flûte traversière.	13	61	26 ,5	30	15	3	474,4	33 ,15	id.	id.	314,15
	14	id.	id.	id.	id.	5	476,6	33	id.	id.	314,5
Bouche rétrécie par une lame de plomb.	18	60 ,2	25 ,5	32	5	3	948	17 ,2	id.	id.	326
	19	id.	id.	id.	id.	id.	954	17 ,35	id.	id.	331,4
	20	id.	id.	id.	id.	id.	953,2	17 ,35	id.	id.	330,7

Toutes ces observations s'accordent à donner une vitesse de propagation trop petite; on voit d'ailleurs que l'erreur est à peu près la même en considérant des tons graves ou des tons aigus. Cette remarque suffit pour écarter l'idée qu'elle pourrait provenir de la chaleur enlevée ou cédée à la colonne fluide par les parois du tuyau; car, si cet effet était sensible, il le serait davantage sur les tons les plus graves, produits par des vibrations plus lentes, et, partant, exposées plus long-temps à l'influence de la cause retardatrice.

Mais la théorie plus générale et plus conforme aux effets naturels que M. Poisson a donnée du mouvement de l'air dans les tuyaux de flûte (1), suggérant quelques doutes sur la vraie longueur de la demi-concamération finale, j'ai voulu essayer si, comme cette théorie l'indique, la mesure de l'intervalle entre deux nœuds consécutifs ne conduirait pas à des valeurs plus rapprochées de la vitesse du son. Le tableau suivant offre les résultats d'une série d'expériences dirigées vers ce but.

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences;* 1817, p. 303.

Modification de l'embouchure.	Nos des expériences.	Longueur du tuyau.	Largeur du tuyau.	Profondeur du tuyau.	Largeur de la bouche.	Pression dans le gazomètre, col. d'eau.	Longueur de la demi-concamération finale.	Distance des deux surfaces nodales.	Température de l'air.	Nombre de vibrations par seconde sexagés.	Vitesse du son d'après la formule $333\sqrt{1+0,00375\,t}$.	Vitesse du son conclue de la demi-concamération finale.	Vitesse du son conclue des 2 surfaces nodales.
Bouche rétrécie par une lame de plomb. Le tuyau octavie (1).	30	60c,2	25m,5	32m	2m,25	3c	16c,2	33,95	20°	990,4	345m,2	321	336,2
	31	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	16,1	34,18	*id.*	986	*id.*	317,1	336,6
	35	29,1	18	23	2	*id.*	8,1	17,6	20,3	1935,2	.....	321,6	340,6
	36	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	8,08	17,52	20	1927,2	*id.*	311,4	37,6
	39	127,15	62	...	4	...	33,85	71,6	*id.*	464,6	*id.*	314,5	332,6
Le tuyau octavie par un plus grand volume d'air.	63	62,2	14	15	5	3	17,08	31,9	9	984,7	338,5	336,4	314,8
Tuyau bouché par une extrémité. Son 3.													
Bouche rétrécie par une lame de plomb, de manière à faire sortir le 2e son.	40	60,2	25,5	32	5	3	.....	43,6	20	757,2	345,2	.....	330,1
	41	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	.....	43,6	*id.*	762,6	*id.*	.....	332,4
	41 *bis.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	.....	43,47	*id.*	761,3	.....	.....	331

(1) En faisant ces expériences, j'ai eu occasion de remarquer un fait assez curieux qui mérite d'être rapporté. Lorsque l'on modifie, par degrés insensibles, l'ouverture de la bouche d'un tuyau de flûte ordinaire, ouvert par les deux bouts, on finit par lui donner une grandeur telle que le son fondamental et son octave en sortent avec la même facilité. Dans ce cas, le tuyau rendant actuellement le ton le plus grave, si l'on agite l'air avec la bouche près de l'orifice du tube, perpendiculairement à sa direction, comme pour éteindre une bougie, le courant d'air générateur du son continuant d'ailleurs avec une vitesse constante, le ton passe à l'octave aiguë et y persiste. Alors, si l'on fait sonner, par un autre tuyau, l'octave grave (je me servais d'une anche de Grenié) un peu fortement, le tuyau de flûte repasse à l'octave grave; et cette alternative est reproduite par les mêmes moyens autant de fois qu'on le désire. On peut, par cet artifice, comparer très-exactement les deux premiers tons donnés par le même tuyau ouvert par les deux bouts; il n'y a ici aucune altération dans la vitesse du courant, ni dans la grandeur de la bouche, qui puisse troubler le rapport des deux tons. On voit ainsi qu'ils sont presque rigoureusement à l'octave l'un de l'autre (*). Je ne me suis même aperçu d'une légère altération que par les battemens qui devenaient plus sensibles, pour l'un des sons, quand je l'associais à un son faible d'une anche expressive, et plus marqués pour l'autre quand la même anche parlait plus fortement.

Il n'en est pas de même des deux tons que rend le même tuyau successivement ouvert ou fermé par son extrémité opposée à l'embouchure : ils ne sont point exactement à l'octave l'un de l'autre. Le tuyau fermé donne un son qui est à peu près d'un demi-ton au-dessus de l'octave grave du son rendu par le tuyau entièrement ouvert. Voilà, du moins, le rapport que l'on observe sur un tuyau de la dimension que je viens d'indiquer.

(*) Le tuyau avait 60 cent. de longueur; il donnait à peu près l'*ut* du milieu du clavier.

La vitesse du son calculée en partant de l'intervalle des surfaces nodales approcherait donc davantage, d'après ces observations, de la vitesse réelle dans l'air libre. Il est très-remarquable que, dans la même expérience qui donne un résultat moins erronné par l'intervalle de deux nœuds consécutifs, la demi-concamération finale donne toujours, au contraire, un écart plus grand. Tel est le résultat obtenu avec des tuyaux bien proportionnés, c'est-à-dire, construits d'après les règles des facteurs d'orgues ; mais c'est le contraire sur le tuyau de la 63e expérience, beaucoup plus allongé, et dont il était difficile d'obtenir le son fondamental; la plus légère augmentation dans la vitesse du courant le faisant octavier.

On peut conclure de tout ce qui précède, que la valeur absolue de la vitesse du son dans l'air libre ne peut être exactement déduite de la position des surfaces nodales déterminée par le procédé de Daniel Bernoulli, lorsque d'ailleurs la durée des vibrations de la colonne d'air ne laisse aucune incertitude dans sa mesure.

Le nombre 333^m que j'ai adopté pour la vitesse à 0° est la moyenne d'un très-grand nombre d'observations qui diffèrent peu entr'elles. J'ai vérifié, par des expériences directes, que le coëfficient $\sqrt{1+0,00375\,t}$ représente fidèlement les variations qui dépendent de l'inégalité des températures, du moins entre 4° et 22° centigr. J'ai trouvé, par exemple, que le même tuyau, pour le même mode de division de la colonne d'air, rendait à 22° un son de 500 vibrations par seconde, tandis qu'à 4° le son correspondait seulement à 484,8. La formule, en partant du premier nombre, indiquait 484,2, qui

ne diffère que d'un millième environ du nombre obtenu par l'observation.

Nous avons déjà rejeté, comme contraire à l'expérience, la supposition que les parois du tuyau influent sur la température de la colonne d'air pendant les diverses périodes de ses oscillations. La vitesse de propagation du son serait-elle donc moindre dans une colonne cylindrique isolée de fluide élastique que dans le même milieu indéfiniment étendu dans tous les sens, comme M. Poisson a reconnu que cela devrait être pour un milieu à l'état solide? La différence de constitution des solides et des fluides élastiques rend cette conjecture peu probable. La discordance que nous observons entre les résultats de la théorie et ceux du calcul me paraît tenir beaucoup plus vraisemblablement à ce que l'on suppose, dans la théorie mathématique des tuyaux de flûte, que les vibrations s'exécutent parallèlement à l'axe du tuyau, et qu'il n'y a aucun mouvement dans le plan perpendiculaire à cette ligne; ce qui n'a pas lieu avec le mode d'embouchure généralement employé, ainsi que M. Savart s'en est assuré par des expériences très-concluantes (1). Je suis très-porté à croire aussi, d'après l'ensemble de mes observations, que les surfaces nodales qui s'établissent quand le tuyau est ouvert, ne sont pas de la même forme et n'occupent pas le même lieu lorsqu'on obtient le même ton du tuyau après l'introduction du piston.

J'ai voulu savoir si, avec un mode d'ébranlement plus conforme aux suppositions de la théorie, on arriverait

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 406.

à une solution plus exacte. J'ai donc cherché à ébranler la colonne d'air renfermée dans un tuyau bouché par un bout, en faisant vibrer, à l'extrémité ouverte, une lame élastique dont le ton pouvait être déterminé fort exactement; c'était d'abord un simple diapason, dont je plaçais une des branches dans le plan de l'orifice d'un tube, que je raccourcissais, à volonté, en y versant du mercure jusqu'à ce que le ton rendu par le tuyau, et qui était toujours le même que celui de la tige élastique, fut le plus fort possible. Alors, en mesurant la longueur du tube, on pouvait, comme précédemment, en conclure une valeur de la vitesse du son. En faisant ces expériences, on s'aperçoit bientôt de la réalité du résultat auquel M. Poisson a été conduit par sa théorie, savoir : que le même tuyau peut rendre une infinité de sons peu différens les uns des autres, ou, ce qui est la même chose, que le même son peut être obtenu de tuyaux différens; mais j'ai toujours employé la profondeur correspondant au son le plus intense.

A la température de 20°, une verge élastique qui rendait un son de 504 vibrations par seconde, faisait résonner le plus fortement une colonne d'air de $33^{c}2$ de longueur et renfermée dans un tuyau bouché par un bout. En considérant la longueur de cette colonne comme une demi-concamération finale, elle correspondrait à une vitesse de 334^{m}, au lieu de $345^{m},2$. — J'ai fait souder un disque de cuivre de 2 centimètres de diamètre à chacune des branches d'un autre diapason; ce qui a fait descendre le ton d'une tierce et $\frac{1}{4}$ de ton : j'ai déterminé le nombre des oscillations correspondant à cette modification de l'instrument, et, en le faisant

vibrer à l'orifice d'un tube dont je variais à volonté la profondeur ; j'ai déterminé celle qui donnait le son le plus intense :

Nombre de vibrations.....	664,4 ;
Profondeur du tube.....	22^{c},9 ;
Profondeur d'après la théorie...	25 ,9.

Ainsi ce nouveau mode d'ébranlement, qui doit produire des mouvemens parallèles à l'axe du tuyau, conduit encore à une vitesse trop faible ; mais cela tient, sans doute, à ce que l'orifice se trouve plus ou moins obstrué par la présence de la lame solide vibrante. Dans la 2e expérience, où la lame élastique couvre une plus grande partie de l'orifice, on voit, en effet, que la différence est plus grande : au surplus, comme il s'agirait ici de comparer les intensités de plusieurs sons successifs, on ne pourrait pas espérer d'un procédé fondé sur ce principe une précision suffisante pour l'objet qui nous occupe.

Il me paraît bien établi, par les expériences ci-dessus rapportées, que la relation indiquée par la théorie entre la vitesse du son dans l'air libre, et la longueur, telle qu'on sait l'observer, des concamérations qui se forment dans un tuyau de flûte, ne se vérifie pas exactement : j'avais en vue quelques autres expériences propres à manifester d'une manière plus évidente la cause de cette discordance ; mais, afin de ne pas m'écarter du sujet principal de mes recherches, j'ai préféré, pour le moment, de m'assurer si l'erreur, qu'elle qu'en soit la cause, n'affecterait pas proportionnellement la

mesure de la vitesse de propagation du son dans tous les fluides élastiques. J'avoue que, en lisant un Mémoire de M. Biot sur ce sujet (1), je me sentis presque découragé, en voyant que le même tuyau enflé successivement avec plusieurs fluides élastiques se trouvait partagé en colonnes vibrantes de longueurs fort inégales; cependant, comme la cause de cette inégalité ne me parut pas très-clairement expliquée, et que, d'ailleurs, j'attachais une grande importance à la détermination qui fait l'objet de ces recherches, je voulus reconnaître moi-même quel genre d'obstacles il fallait surmonter. Je construisis donc un appareil qui permit de comparer le plus nettement possible les sons donnés par le même tuyau, que l'on ferait parler successivement avec divers fluides élastiques, et de rechercher comment les surfaces nodales se déplaçaient en substituant un fluide à un autre; soupçonnant que l'impulsion variable pour les divers gaz pouvait influer sur le résultat, je me suis attaché à rendre les expériences plus exactement comparables.

Le tuyau de flûte placé dans une grande caisse de bois doublée de plomb en dehors et en dedans, et convenablement étayée dans l'intérieur pour supporter la pression de l'atmosphère, recevait d'un gazomètre à pression constante le fluide élastique préalablement desséché par un sel déliquescent ou par de la chaux caustique. Sur la face de la caisse opposée à celle qui était traversée par le porte-vent, on avait pratiqué trois ouvertures; l'une, bouchée par un disque de glace, derrière lequel

(1) *Bulletin de la Société philomathique*; 1816, p. 192.

était un thermomètre ; l'ouverture du milieu communiquait avec un large tube de verre qui pouvait être fermé par un bouchon à vis ; enfin, la troisième ouverture laissait passer, à travers une boîte à cuir, une longue tige rodée qui servait à introduire un piston dans le tuyau, afin de connaître la position de la surface nodale. Après avoir fait le vide dans la caisse à l'aide d'un tube de plomb que l'on vissait sur la machine pneumatique, on la remplissait avec un fluide élastique ; puis, en ouvrant le bouchon à vis, l'écoulement du gaz qui faisait parler le tuyau continuait sous la pression constante de l'atmosphère, sans que l'air extérieur pût se mêler avec le gaz intérieur ; après avoir pris l'unisson du ton fondamental donné par chaque fluide élastique, lorsque le tuyau était ouvert, on introduisait le piston, pendant que l'écoulement du gaz et le son se prolongeaient, jusqu'à ce que l'on eût obtenu le ton primitif ; alors l'enfoncement de la tige permettait, dans chaque cas, de connaître la position de la surface nodale. Toutes les précautions que j'avais prises pour rendre les résultats comparables m'ont permis de reconnaître bientôt, contre l'assertion de notre savant confrère, que la nature du fluide élastique n'apporte aucun changement dans le mode de division d'une colonne de même longueur. Si l'on cherchait à déterminer la vitesse absolue de propagation du son dans les divers fluides, d'après la distance de la surface nodale à l'orifice du tuyau, on trouverait, dans cette circonstance, une erreur plus grande encore que dans les exemples précédemment cités ; car, pour le même nombre de vibrations, la colonne est plus courte ; ce serait à peu près la même

chose que si, avec la disposition ordinaire, l'on prenait pour base la demi-concamération tournée du côté de l'embouchure. Il arrivait même, dans mon appareil, que, par les proportions accidentelles de longueur et de diamètre du tube d'écoulement, la surface nodale était sensiblement au milieu du tuyau, c'est-à-dire, que l'influence de toutes les parties extérieures était précisément la même que celle de son embouchure. Je ne crois pas qu'il faille chercher ailleurs que dans la moindre ouverture de la bouche, comparée à l'orifice du tuyau, la cause de l'inégalité de longueur des deux concamérations situées de part et d'autre de la surface nodale, dans un tuyau ouvert, et qui rend le son fondamental. On voit, en effet, dans l'expérience que je viens de décrire, qu'un obstacle quelconque, apporté au mouvement de l'air du côté de l'orifice, a pour résultat de faire avancer la surface nodale de ce côté, c'est-à-dire, de raccourcir la colonne vibrante. Quoi qu'il en soit, il est certain que, avec les gaz les plus différens par leurs propriétés physiques, tels que le gaz hydrogène et le gaz acide carbonique, la surface nodale était exactement à la même place. Ce point était trop capital pour que je ne cherchasse pas à le mettre hors de doute, aussi ne l'ai-je admis comme un fait positif et général, qu'après l'avoir vérifié sur six gaz différens ; mais, ce principe une fois reconnu, il est évident qu'il suffit de constater les nombres de vibrations correspondant aux tons obtenus des mêmes tuyaux, parlant successivement avec tous les fluides élastiques ; ces nombres exprimeront les rapports des vitesses de propagation du son dans les divers fluides. On pourra donc déterminer, par

un calcul très-simple (1), la valeur du rapport de la chaleur spécifique à pression constante, à la chaleur spécifique à volume constant pour tous les fluides élastiques, autres que l'air atmosphérique ; la valeur de ce même rapport étant connue, quant à ce dernier fluide, par la comparaison de la vitesse réelle et de la vitesse calculée d'après la formule de Newton. La table suivante présente des résultats relatifs à six fluides élastiques, choisis convenablement parmi ceux que l'on peut se procurer en assez grande quantité.

---

(1) Soient n et n' les nombres de vibrations en une seconde de deux sons rendus par le même tuyau, le premier avec l'air atmosphérique, le deuxième avec un autre gaz d'une densité $= P$, celle de l'air étant 1 ; k le rapport des deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, pour l'air ; k', la quantité analogue pour l'autre gaz ; on a la relation très-simple : $n : n' :: \sqrt{(1+0{,}00375\,t)}\,\sqrt{k} : \dfrac{\sqrt{(1+0{,}00375\,t')}\,\sqrt{k'}}{\sqrt{P}}$; où k' est la seule quantité inconnue.

Noms des fluides élastiques.	Tons donnés par le même tuyau de 60 cent.	Nombre de vibrations en une seconde sexag.	Température, ther. centig.	Nombres adoptés dans le calcul pour la densité du fluide.	Vitesse de propagation du son, à la température de 0°, d'après la formule de Newton.	Vitesse de propagation du son, à la température 0°, déduite du ton donné par chaque fluide.	Rapport de la chal. spécif. à pression constante, à la chaleur spécifique à volume constant.	Chaleur spécifique à volume constant, celle de l'air étant prise pour unité.	Chaleur spécifique à pression constante, celle de l'air étant prise pour unité.	Chaleur spécifique à pression constante, d'après les observations de Laroche et Bérard.	Elévation de température produite par une condensat. d'$\frac{1}{267}$ du vol. primitif, supposé à 0° et à 0m,76.
Air atmosphérique.	ut_1 méd.	500,4	22°	1	279m,29	333m	1,421	1	1	1	0°,421
Gaz oxigène.....	$+ si_{-1}$	474,9 475,2 474,5	21	1,1026	266	317 ,17	1,415 1,417 1,413	1	1	0,976	*id.*
Hydrogène.....	$- si_3$	1883,6 1881	17	0,0688	1064 ,8	1269 ,5	1,409 1,405	1	1	0,903	*id.*
Acide carbonique..	sol_{-1}	393,18 392,68	22 20 ,5	1,524	226 ,24	261 ,6	1,357 1,340	1,249	1,175	1,258	0 ,337
Oxide de carbone..	$+ ut_1$	501,3 503,07	15	0,974	283	337 ,4	1,423 1,433	1	1	1,034	0 ,423
Oxide d'azote.....	sol_{-1}	392,7	20 ,5	1,527	226	261 ,9	1,343	1,227	1,16	1,35	0 ,343
Gaz oléfiant.....	$- si_{-1}$	466,9	16	0,981	281 ,99	314	1,240	1,754	1,531	1,553	0 ,240
n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.	n° 7.	n° 8.	n° 9.	n° 10.	n° 11.	n° 12.

C'est, surtout, relativement au gaz hydrogène, que mes résultats diffèrent de ceux des précédens observateurs. La faible densité de ce fluide rend énormes les erreurs provenant du mélange accidentel de quelques portions d'un autre gaz permanent, ou même de vapeur d'eau. Préparé avec toutes les précautions nécessaires pour l'avoir pur, il donne sensiblement la double octave aiguë du ton rendu par l'oxigène. Chladni n'avait jamais trouvé plus d'une dixième d'intervalle, quelquefois qu'une octave. Le nombre obtenu par M. Van Rees, quoique moins erroné, était encore de $\frac{1}{9}$ environ plus faible que ne l'aurait voulu la formule de Newton. En sorte que la vitesse de propagation du son, loin d'être augmentée dans ce fluide, aurait été diminuée par l'effet des compressions et des dilations alternatives; ce qui eût été incompréhensible dans la théorie actuelle (1). Au surplus, les erreurs eussent été beaucoup plus faibles qu'elles se seraient encore opposées à la manifestation de la loi du phénomène.

---

(1) On trouve, dans le grand ouvrage (*Lectures on natural philosophy*, vol. II, p. 409) de M. Young, un passage qui ferait supposer que l'auteur s'est lui-même livré à des recherches expérimentales pour déterminer la vitesse réelle du son dans les fluides élastiques; bien qu'il ne rapporte aucun nombre, aucune indication précise de ses résultats. M. Young se borne à dire que « il paraît (je traduis littéralement), d'après « les expériences faites sur les sons rendus par les diverses « espèces de gaz, que la correction relative à la vitesse du « son serait presque la même (*nearly the same*) pour tous. » Cette assertion est bien éloignée de la conséquence à laquelle

Je ne puis m'empêcher de rappeler, à cette occasion, combien la science est redevable aux physiciens, dont les travaux ont pour objet de porter plus de précision dans la détermination des coëfficiens numériques qui deviennent des élémens théoriques d'un usage journalier. Pour être obtenus avec une exactitude suffisante, et pour conduire à la découverte d'une loi physique, les nombres contenus dans la huitième colonne du tableau précédent nécessitaient la connaissance préalable, 1° de l'intensité de la pesanteur; 2° du rapport de la densité du mercure à celle de l'air; 3° des coëfficiens de dilatation des gaz et du mercure; 4° du rapport des densités des fluides élastiques; 5° de la vitesse réelle du son dans l'air; et 6° enfin, de la durée des vibrations d'une colonne de même longueur de tous les gaz. Une erreur un peu considérable, même sur une seule de ces données, aurait empêché d'apercevoir la relation existante entre les phénomènes qui nous occupent.

Les nombres qui marquent le rapport des deux chaleurs spécifiques sont tous plus grands que l'unité : ce qui doit être, puisque c'est la chaleur spécifique à volume con-

---

m'a conduit mon travail; car, parmi les gaz mentionnés dans le tableau précédent, qui ne comprend pas sans doute les extrêmes, la correction, dont il s'agit, varierait déjà du simple au double. Les résultats théoriques de M. Ivory ne s'accordent pas mieux avec mes recherches, puisque, suivant cette théorie, le rapport des deux chaleurs spécifiques, ou le facteur par lequel il faudrait multiplier la vitesse théorique du son pour passer à la vitesse réelle, devrait être *le même* pour tous les gaz. (*Phil. mag. new series*, t. 1, p. 253.)

stant que l'on suppose = 1, et que la quantité de chaleur nécessaire pour produire une même élévation de température avec dilatation est toujours plus grande que celle qu'il faudrait pour accomplir la même variation de température sans changement de volume. Ainsi, la chaleur nécessaire pour faire varier d'un degré une certaine masse de gaz, d'air, par exemple, lorsque son volume reste invariable, étant prise pour unité, la chaleur nécessaire pour produire une élévation de 1° dans la même masse, libre de se dilater sous sa pression primitive, serait 1,421 ; et son volume augmenté de $\frac{1}{267}$, si l'on partait de la température 0°. Maintenant, supposons que, après avoir subi ce changement de température et de volume, la masse soit instantanément réduite à son volume primitif sans éprouver aucune perte de chaleur, l'élévation de température qui se manifestera sera due tout entiere à la portion de chaleur correspondante au seul changement de volume, à la quantité de chaleur qu'absorberait la même masse en se dilatant de $\frac{1}{267}$, sans changer de température ; et comme la capacité, sous le volume primitif, est prise pour unité, l'excès 0,421 du premier nombre sur l'unité sera la mesure de l'effet *thermométrique* produit dans la masse, sous un volume constant, par la chaleur que dégagerait une compression équivalente à $\frac{1}{267}$. Le même raisonnement s'applique à tous les autres fluides élastiques, et l'on peut ainsi comparer les élévations de température qui résulteraient, dans tous ces corps, d'une même compresssion.

On voit que, pour les gaz oxigène, hydrogène et pour l'air, c'est-à-dire, pour les gaz simples, le rapport des deux chaleurs spécifiques est, à fort peu près le même.

Comme c'est en élevant au carré les nombres fournis immédiatement par l'observation que l'on obtient ces coëfficiens, on ne fera aucune difficulté d'attribuer aux erreurs de l'expérience les petites différences que l'on y aperçoit.

La fraction qu'ils comprennent pouvant être regardée comme exprimant l'élévation de température produite dans ces fluides par une condensation subite de $\frac{1}{267}$ de leur volume à 0°; on en conclurait donc que ces gaz, en subissant une même condensation, éprouvent une même *élévation de température*; or, s'il est reconnu que les gaz élémentaires ont la même chaleur spécifique sous une pression constante (1), la manière la plus simple et la plus probable de beaucoup d'interpréter ce resultat, c'est d'admettre que la chaleur spécifique de ces gaz à volume constant est aussi la même, et que tous ces fluides dégagent une même *quantité absolue de chaleur* pour une condensation égale. Quant aux autres substances gazeuses, on voit que le rapport des 2 chaleurs spécifiques devient en général d'autant plus petit, que le gaz auquel appartient ce coëfficient, possède une capacité plus grande; par conséquent, *l'élévation de température* produite, dans ces divers gaz, par une même condensation, est d'autant plus faible que la chaleur spécifique est plus grande.

On est ainsi conduit à rechercher si ces différences de température ne proviendraient pas *uniquement* de la différence de capacité des divers fluides. Les rapports qui résulteraient de cette supposition entre les chaleurs

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. x, p. 406.

spécifiques des quatre gaz composés sur lesquels j'ai opéré, se lisent dans la neuvième colonne du tableau précédent ; et, en calculant, toujours dans la même hypothèse, les chaleurs spécifiques sous une pression constante, on trouve des nombres qui diffèrent très-peu de ceux qu'ont obtenus, par des observations directes, Bérard et Laroche, ainsi qu'on peut le voir en confrontant les colonnes 10e et 11e du tableau de la page 150. (1)

Il en serait donc des gaz composés comme des gaz

---

(1) Si l'inégalité des effets thermométriques, produits dans tous les gaz par un même changement brusque de densité, dépendait seulement d'une différence de capacité, les variations de température correspondantes devraient être, en raison inverse, des chaleurs spécifiques, *à volume constant*. Ainsi, par exemple, les variations correspondantes de température éprouvées par l'air et l'acide carbonique étant 0,421 et 0,337, le rapport des chaleurs spécifiques de ces deux fluides, à volume invariable, serait obtenu par la proportion $0,421 : 0,337 :: x : 1$, qui donne $x = 1,249$. La capacité de l'acide carbonique serait donc d'un quart plus grande que celle de l'air, lorsque les volumes ne peuvent pas changer. Mais, si l'on comparait les capacités des deux mêmes corps sous une pression constante, leur rapport se trouverait, en ajoutant 0,421 aux deux termes du précédent ; et, si l'on prend encore pour unité la chaleur spécifique de l'air sous une pression constante (en remarquant bien que cette unité n'a plus la même valeur que précédemment, quoiqu'elle se rapporte au même corps), on trouvera la capacité de l'acide carbonique par cette proportion, $1,421 : 1,249 + 0,421 :: 1 : x = 1,175$. Les autres nombres ont été obtenus de la même manière.

simples, et nous serions conduits à cette loi générale remarquable par sa simplicité, savoir : 1° *que des volumes égaux de tous les fluides élastiques pris à une même température et sous une même pression, étant comprimés ou dilatés subitement d'une même fraction de leur volume, dégagent ou absorbent la même* QUANTITÉ ABSOLUE DE CHALEUR ; 2° *que les variations de* TEMPÉRATURE *qui en résultent sont en raison inverse de leur chaleur spécifique à* VOLUME CONSTANT.

Je ferai remarquer, en passant, que si les fluides élastiques composés avaient tous une même chaleur spécifique, sous un volume constant, comme le pensent MM. de La Rive et Marcet ; et si les différences observées par MM. de La Roche et Bérard tenaient à l'inégalité des quantités de chaleur provenant de la diminution de volume qui accompagne le refroidissement d'un fluide élastique soumis à une pression constante, les effets thermométriques, dont nous venons de parler, devraient se présenter dans un ordre inverse de grandeur. Ainsi, par exemple, la compression du gaz oléfiant devrait produire une élévation de température sensiblement plus grande que celle de l'air, tandis qu'elle est presque deux fois plus faible. Peut-être trouvera-t-on que le nombre des gaz sur lequel cette loi se trouve maintenant appuyée, n'est pas suffisant pour lui donner toute la certitude désirable ; mais indépendamment de ce que la chaleur spécifique à pression constante n'a été déterminée jusqu'ici pour aucun autre gaz que ceux sur lesquels j'ai opéré, je me trouve dans la nécessité de modifier mes appareils pour expérimenter sur d'autres fluides élastiques. Dans mes premiers essais, j'avais été forcé de donner des dimen-

sions considérables (60 centimètres de longueur) au tube sonore, et, par suite, à l'enceinte destinée à le contenir, parce qu'il devenait indispensable d'établir, dans des circonstances identiques, une comparaison entre plusieurs gaz, parmi lesquels on ne pouvait manquer de comprendre l'hydrogène. En employant des dimensions plus petites, la plupart des gaz auraient rendu des sons facilement appréciables; mais le ton du gaz hydrogène aurait pu se trouver si aigu qu'il n'aurait plus été possible d'en évaluer exactement le nombre de vibrations, d'autant plus que le peu d'intensité qui lui est propre le rend encore moins distinct. Tel est le volume de la boîte qui m'a servi jusqu'à présent, qu'il ne me fallait pas moins de 100 à 120 litres de fluide pour chaque observation; et, par la nature même du procédé, cette masse ne pouvait servir qu'une fois. La préparation de ces expériences devenait ainsi fort pénible et très-dispendieuse; mais maintenant qu'il n'est plus nécessaire de comprendre le gaz hydrogène dans la série des substances à examiner, on peut considérablement réduire le volume intérieur de la caisse; la plupart des gaz devant donner des tons compris dans l'intervalle d'une quinte. Après avoir fait servir encore quelques autres corps à la vérification et à l'établissement définitif de la loi, j'espère pouvoir employer celle-ci à déterminer la chaleur spécifique des autres gaz pour lesquels on ne possède pas d'observations directes. Je dois aussi faire un changement nécessaire à mes appareils, pour rechercher les altérations qui surviennent dans la valeur des coëfficiens déterminés dans ce Mémoire, lorsque l'on fait varier la température et la pression. Déjà même

j'ai tenté plusieurs expériences qui avaient pour but de manifester la loi suivant laquelle varient les chaleurs spécifiques, quand la pression subit des variations connues; mais ces expériences ne sont point encore assez multipliées, pour que je puisse compter sur leurs résultats. Ce sera l'objet d'un deuxième Mémoire, où j'examinerai aussi les lois de la chaleur spécifique des gaz composés relativement à leur composition. Les quatre exemples compris dans le tableau s'accordent avec la loi que nous avons annoncée (1) relativement à la capacité des corps composés; mais on ne peut rien affirmer jusqu'à ce que l'on possède des observations relatives à tous les modes connus de contraction dans la combinaison des gaz élémentaires. Parmi les déductions les plus importantes de la loi précédemment énoncée, j'en citerai seulement une qui exigera cependant encore quelques essais pour être convenablement établie. Si les gaz permanens simples ou composés dégagent la même quantité absolue de chaleur pour une même condensation, les circonstances initiales étant identiques, les vapeurs devront suivre aussi la même loi, si l'on a soin d'établir la comparaison de manière que la distance des particules étant la même dans l'état primitif du fluide, elle se trouve encore égale après la condensation. On voit maintenant pourquoi les chaleurs latentes, mesurées comme on l'a fait jusqu'ici, n'ont paru soumises à aucune loi; en les considérant sous ce nouveau point de vue, elles ne présenteront plus qu'un cas particu-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. x, p. 407 et 408.

lier de la loi générale que j'ai cherché à établir aujourd'hui ; c'est ce que j'ai déjà vérifié, quoique d'une manière encore incomplète, sur des observations entreprises il y a plus de douze ans, mais que je ne publiai point alors, parce que, ne possédant pas encore la clef de cette théorie, mes recherches demeurèrent sans succès. Je me borne, au reste, à indiquer ici cette idée, que je développerai avec tous les détails qu'elle mérite, dans la deuxième partie de ce travail.

Lettre *de M.* Huber-Burnand *à M. le professeur* Prevost, *sur l'écoulement et la pression du sable.*

(M. Huber-Burnand présenta, il y a deux ans, à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève un anémomètre, dans lequel la force et la durée du vent étaient appréciées par la quantité de sable qui s'échappait d'une ouverture variable et proportionnelle en grandeur à l'énergie de l'agent qu'il s'agissait de mesurer. M. Prevost éleva, à ce sujet, la question de savoir si le sable dans son écoulement ne se comporte pas jusqu'à un certain point à la manière des liquides, et si par conséquent sa chute n'est pas d'autant plus rapide, que sa hauteur dans le vase qui le contient est plus grande : il indiqua en même temps les recherches que l'on pourrait encore faire sur le mode d'agir du sable dans la pression qu'il exerce. Telle est l'origine et le motif des expériences soumises par M. Huber à M. Prevost dans cette

lettre, qu'on a bien voulu nous communiquer pour l'impression.)

. . . . . .

Mes premiers essais m'avaient appris que, pour obtenir une chute de sable un peu régulière, il était indispensable qu'il fût tamisé avec le plus grand soin, mais qu'il ne devait pas être d'une ténuité semblable à celle de la farine. Le sable employé par les fondeurs serait trop fin pour cet usage : sa chute serait fréquemment interrompue sans qu'on pût en assigner la cause; il tomberait par masses; au lieu que celui qui sert à faire les tuiles, étant bien tamisé au travers d'une de ces gazes en coton qu'on désigne par le nom de *bétilles*, coule avec la plus grande facilité. Les jours de cette gaze sont produits par un croisé qui présente quinze fils sur dix-huit dans l'espace d'un centimètre. Une autre condition nécessaire pour l'écoulement non-interrompu du sable, c'est que l'ouverture d'écoulement soit au moins de deux millimètres en largeur.

Ces premières données une fois acquises, je pouvais procéder aux recherches que j'avais en vue. Pour cela, je fis construire une caisse de bois de huit décimètres de hauteur sur trois de largeur; et une autre de douze de hauteur sur un seul de diamètre.

Elles étaient ouvertes par le haut et munies sur leur fond inférieur de quatre palettes à coulisses, disposées en croix, de manière à permettre d'élargir ou d'allonger la fente à volonté; mais j'eus soin de diminuer l'épaisseur des palettes en les taillant en biseau du côté extérieur, afin que l'ouverture ne se trouvât point embarrassée par l'épaisseur du bois, ce dont j'avais déjà reconnu les

inconvéniens. J'élevai ces deux caisses sur quatre pieds pour la commodité des opérations, et je me procurai une excellente montre à secondes fixes, nécessaire pour l'exactitude des résultats. J'avais aussi un tube de verre gradué dans lequel je mesurai le volume : enfin l'on m'avait prêté des balances très-sensibles avec des poids décimaux métriques parfaitement exacts. J'ajouterai à cela que tous mes essais ont été répétés plusieurs fois, et que j'avais acquis, à la longue, l'habitude de ces expériences dans lesquelles le retard d'un quart de seconde aurait pu apporter de grandes variations.

Dans les expériences les plus délicates, j'ai substitué des palettes métalliques graduées en millimètres, aux palettes en bois : cependant elles laissèrent encore beaucoup à désirer pour leur parfaite exactitude.

Je diviserai mes recherches en deux parties, celles qui ont pour objet spécial l'écoulement du sable, et celles qui concernent plus particulièremsnt sa pression comme servant d'explication aux phénomènes qui résultent des premières.

I. *Écoulement du sable.*

§ 1. La quantité de sable qui s'écoule dans un temps donné par une ouverture donnée, a été absolument la même, soit pour le volume, soit pour le poids, quelle que fût la hauteur du sable dans la caisse au commencement de l'expérience, ou sa *hauteur initiale*. Il y avait cependant quelquefois des variations, en plus ou en moins, de deux ou trois grammes : elles étaient causées le plus souvent par la difficulté d'introduire et de retirer à temps le vase destiné à recevoir le sable ; mais elles se

compensaient, et elles disparaissaient quand il s'agissait de quantités telles que quatre à cinq cents grammes. On employait ordinairement trois minutes à cette observation; on pesait les quantités obtenues deux fois de suite pendant quatre-vingt-dix secondes; et quand elles étaient égales on les comptait pour bonnes, on les réunissait, et on les comparait ensuite à d'autres obtenues de la même manière avec des colonnes de sable d'une hauteur différente. Quoique les différences de hauteur fussent quelquefois décuples, cependant les résultats furent toujours parfaitement semblables.

§ 2. Le sable, écoulé par une fente large de deux à trois millimètres, a toujours été en raison directe de la longueur de la fente : ce qui peut être d'une application très-utile dans quelques machines de physique. Mais la moindre variation dans la largeur de la fente détermine, dans la quantité du sable écoulé, un accroissement qui dépasse la proportion simple des surfaces de l'orifice; autant du moins que je puis en juger avec les moyens imparfaits qui étaient à ma disposition.

§ 3. Le sable, sortant par des ouvertures latérales pratiquées dans les parois de la caisse, s'écoulait avec la même vitesse, quelle que fût la hauteur de la colonne. Mais si les trous étaient percés horizontalement et n'avaient pas un diamètre à peu près égal à l'épaisseur de la planche, il ne tombait pas un seul grain de sable de ces ouvertures, quelle que fût la hauteur du sable dans la caisse.

§ 4. Le sable, versé dans un tube deux fois coudé à angle droit, ne remonte pas comme le ferait un liquide

dans le tube opposé ; il s'étend à peine dans le tube horizontal à une très-petite distance du coude.

§ 5. Quelle que soit la pression que l'on fait subir au sable renfermé dans une caisse, elle n'influe en aucune manière sur la quantité de sable qui s'écoule par une ouverture donnée, située au fond de la caisse ou sur les côtés. L'expérience a été faite successivement avec des masses de fer de 12 et de 25 kilogrammes.

§ 6. Une règle implantée perpendiculairement dans le haut de la colonne de sable, et précisément dans la direction de l'ouverture inférieure, descend dans le sable et avec le sable, sans s'incliner d'aucun côté et avec un mouvement parfaitement uniforme, à peu près aussi régulier que celui d'une horloge.

Une règle de trente-huit centimètres descendait à volonté d'un centimètre par minute ou par seconde; une roue à godets, placée dans l'intérieur de la caisse, et munie d'une aiguille au dehors, se mouvait aussi avec une étonnante régularité, mais très-lentement. Si la règle, au lieu d'être placée au centre du mouvement, est située plus près des bords de la caisse, elle s'incline avec une admirable uniformité, comme l'aiguille d'une montre; mais en même temps elle descend et avance vers le centre par un mouvement très-lent.

La vitesse de cette règle dépend donc premièrement de la place qu'elle occupe dans la caisse, et ensuite du degré d'ouverture de l'orifice d'écoulement. Elle est probablement aussi en raison du rapport qui existe, entre la surface de l'orifice et la largeur de la caisse, puisqu'elle dépend de la quantité de sable qui s'écoule

à chaque instant, et de celle qui reste dans la caisse même.

Avec plus de soin et quelques modifications dans l'appareil, on parviendra probablement à régulariser, plus que je ne l'ai fait, la marche des mobiles entraînés par le frottement du sable.

Je ferai remarquer en passant qu'il n'existe peut-être aucune autre force naturelle sur la terre qui produise d'elle-même un mouvement parfaitement uniforme, et qui ne soit altéré par la gravitation, par les frottemens, ou par la résistance de l'air. Or, on voit ici que la hauteur de la colonne n'influe point sur la vitesse de la marche du sable; elle ne hâte ni ne retarde son mouvement. Quant au frottement, loin d'être un obstacle, il devient lui-meme la cause directe de la régularité et de l'uniformité du mouvement; c'est ce dont on aura la preuve par la suite de mes expériences. Enfin, la résistance de l'air dans l'intérieur d'une colonne de sable en mouvement doit être bien faible, puisque aucun des grains ne se meut d'une chute libre. Le clepsydre (à sable), cette horloge, qui a précédé toutes les autres, était donc fondée sur une base beaucoup plus philosophique qu'on ne l'avait supposé, et je me flatte un peu que mes recherches pourront lui être de quelque utilité pour les arts et les sciences.

§ 7. Après avoir étudié le sable en mouvement, j'ai étudié aussi la manière dont il se comporte lorsqu'il repose par tas sur un plan.

Pour cela, je commençai par placer des grains de sable isolés sur un plan mobile et susceptible d'être incliné à volonté; ils ne s'écoulaient guère que sous un angle de

30 degrés au moins ; quelques-uns demeuraient cependant sur le plan mobile jusqu'à 40 degrés d'inclinaison ; mais aucun n'attendait plus tard pour céder à la pesanteur et suivre le plan incliné.

Le sable ne prend jamais son niveau de lui-même ; l'angle ou les angles sous lesquels il se présente le plus volontiers après l'éboulement d'une partie de sa masse, sont presque toujours entre 30 et 33 degrés : il se maintient rarement à 35 degrés.

Dans un tas bien tamisé, les couches inférieures, inclinées elles-mêmes de 30 degrés avec l'horizon, servent naturellement de support aux supérieures ; mais la plus grande partie du poids de celles-ci est supportée par la portion du plan horizontal à laquelle elles aboutissent. Si l'on enlève la portion du sol sur laquelle elles appuient, la couche tout entière s'écoule aussitôt, laissant voir intacte celle sur laquelle elle reposait, inclinée sous un angle de 30 à 33 degrés. Cela explique pourquoi le sable ne s'écoule pas par des ouvertures horizontales, si elles sont plus profondes que larges ; dans ce cas, les couches supérieures trouvent des points d'appui sur les parois même du vase et un obstacle absolu dans les couches inférieures.

Cette disposition tient-elle à la forme des grains dont le sable est composé ? S'ils avaient plus de régularité, on pourrait le conjecturer ; mais, en les regardant au microscope, on y voit une telle variété, une telle disproportion, qu'il est impossible de s'arrêter à cette idée. La plupart de ces grains sont de petites lames cristallines, blanches, aplaties, mais diversement terminées ; on y voit d'autres roches grises, jaunes, brunes, de formes

si différentes qu'on ne pourrait les classer en catégories distinctes.

Afin de décider si la forme était pour quelque chose dans l'arrangement des parties, j'essayai d'autres matières que le sable, et je vis que des poids ou de la grenaille, quoique avec un peu plus de difficulté à se former en talus, affectaient à peu près le même angle et suivaient à tous égards les mêmes lois.

II. *Pression du sable et d'autres substances en grains.*

§ 1. Je plaçai un œuf au fond d'une caisse de sable, je le recouvris de quelques pouces de sable, et je chargeai celui-ci du poids de 25 kilogrammes. Cette expérience fut entièrement conforme à l'idée que je m'étais faite d'avance de son résultat. L'œuf resta dans son entier, sous le poids énorme qui le chargeait.

Je répétai cette épreuve en mettant le sable en mouvement au moyen d'une issue ménagée au fond de la caisse; mais le résultat fut le même dans cet essai, soit que l'œuf fût situé au milieu de la masse de sable, soit qu'il appuyât sur le fond de la boîte.

Cette expérience prouvait que la pression exercée par le poids de la masse de fer, était détournée et dispersée en tout sens par l'interposition du sable. Elle prouvait aussi qu'un corps plongé dans une masse de sable, est protégé par le sable comme il le serait par un liquide, quoique le sable ait une espèce d'action différente de celle du liquide, sur les parois qui le renferment.

Ces conclusions ayant quelque chose de paradoxal, je résolus d'avoir recours à une épreuve plus décisive.

§ 2. Je pris un tube de verre ouvert par les deux bouts; j'insérai verticalement l'une de ses extrémités dans un petit tube horizontal en bois, qui lui-même entrait exactement, par un de ses bouts, dans une boîte cylindrique verticale d'un centimètre de diamètre, et de 21 centimètres de hauteur.

Je remplis cette boîte de mercure, comme la cuvette d'un baromètre; il prit naturellement son niveau dans le tube vertical de verre; j'eus soin de marquer sa hauteur dans ce tube : alors j'adaptai à la boîte ou cuvette cylindrique un grand tube en fer-blanc de 65 centimètres de long et de $3\frac{1}{2}$ centimètres de diamètre. Je remplis ce grand tube avec du sable, en ayant soin de le verser fort doucement pour ne pas faire réjaillir le mercure.

C'était là un véritable baromètre pour mesurer le poids du sable : des deux côtés il y avait pareil poids de l'air; ainsi rien ne s'opposait à l'équilibre du mercure et du sable. Quoique je m'attendisse à une partie du résultat, je fus surpris de voir que le sable n'avait rien ajouté au poids du mercure : le liquide métallique garda son niveau, à deux millimètres près; différence qui fut l'effet de quelques oscillations momentanées qu'éprouva la machine pendant l'opération; car, ayant changé de place l'appareil, le mercure reprit son niveau parfait comme avant l'expérience, et le conserva aussi longtemps que je maintins cet état de choses (1).

J'enlevai enfin le sable de dessus le mercure; il n'a-

(1) L'expérience se ferait plus simplement avec un tube recourbé en siphon à branches parallèles; mais M. Hubert n'en avait pas à sa disposition.

vait point pénétré dans le liquide ; j'y substituai des pois secs. Le grand tube en fut complètement rempli ; leur poids était de $1\frac{1}{2}$ kilogramme : j'y ajoutai un poids d'un kilogramme et enfin une pression de la main telle qu'elle me faisait craindre de briser la machine. Néanmoins le mercure garda son niveau dans le tube de verre ; il ne s'éleva pas d'un millimètre. L'appareil resta plusieurs jours en expérience sans aucun autre résultat. Ainsi le poids du sable et des pois n'avait point agi sur le mercure.

Cette absence de pression sur le fond des vases fut encore mieux prouvée par les expériences suivantes.

§ 3. Je pris le même tube de fer-blanc et je le suspendis à une balance très-sensible ; je le contre-balançai exactement, et je le disposai de manière qu'il descendit presque jusque sur le plancher. Je plaçai sur le plancher même un petit cylindre massif, en bois, de 5 ou 6 centimètres de haut, et d'un diamètre un peu moindre que celui du grand tube, de manière que le tube embrassât le cylindre et pût jouer librement dans la direction verticale. Comme le tube était parfaitement équilibré et suspendu au bras de la balance verticalement au-desus du petit cylindre massif, il pouvait aller et venir du haut en bas de celui-ci sans aucun frottement appréciable.

Alors je pesai une certaine quantité de pois secs et je les introduisis dans le grand tube de fer-blanc. Celui-ci perdit à l'instant sa mobilité, comme s'il fût devenu plus pesant : cependant il n'avait point de fond, et les pois devaient avoir trouvé un appui solide sur le sommet du cylindre de bois.

Je mis ensuite dans le bassin opposé de la balance, successivement un certain nombre de grammes, jusqu'à ce que je la fisse trébucher, et que le tube, en se séparant du cylindre, laissât sortir les pois qu'il renfermait.

Le poids nécessaire pour enlever le tube de dessus le cylindre fut, à très-peu de grammes près, égal à la pesanteur des pois secs que j'avais versés dans le tube; il ne s'en écarta que de vingt grammes, tandis que ce poids était de plus d'un kilogramme et demi : le tube paraissait donc s'être chargé de toute la pesanteur des pois auxquels il donnait son appui.

L'expérience, répétée avec des quantités différentes ou avec des poids additionnels, réussit toujours, et souvent à huit ou dix grammes près.

Mais on pouvait encore objecter que le cylindre inférieur avait supporté en quelque manière le poids de la colonne. Il fallait faire la contr'épreuve, et pour cela je fis l'expérience inverse.

§ 4 et 5. Je rendis cette fois le tube fixe en le suspendant par deux cordons à deux supports latéraux, mais en même temps je suspendis au bassin de la balance le petit cylindre massif, de manière qu'étant équilibré d'avance, il fût introduit librement d'un demi-pouce dans le tube de fer-blanc, et qu'au moindre poids additionnel il pût s'abaisser et laisser tomber sa charge.

Je versai alors 1 $\frac{1}{2}$ kilogramme de pois dans le tube : néanmoins le cylindre en bois qui était parfaitement libre ne s'abaissa point : j'y ajoutai le kilogramme et d'autres poids sans même le faire vaciller. Cependant on pouvait objecter que le petit cylindre adhérait aux parois du tube

de fer-blanc ; pour répondre à cette objection, et pour rendre l'expérience plus frappante, je supprimai entièrement le cylindre, et je me servis d'un disque : c'était tout simplement une plaque de bois plus large que le diamètre du tube, et appliquée contre le bout de celui-ci ; mais je fus obligé de mettre dans la balance le poids nécessaire pour que le disque et le tube fussent maintenus en contact. Ce poids était ordinairement de dix à quinze grammes.

Je remplis alors le grand tube avec du sable du poids de 1 et $\frac{1}{2}$ à 2 kilogrammes, et j'y ajoutai des poids additionnels posés sur le haut de la colonne même du sable. Cependant le disque, retenu par le faible contre-poids de douze à quinze grammes, ne fit aucun mouvement. Si l'on eût ajouté ce même poids de quelque grammes à la partie du disque qui débordait le tube, on eût été très-sûr de le faire trébucher ; car cela seul le maintenait à sa place ; au moindre contact du doigt le sable fuyait par le bas, et tombait dans un bassin placé au-dessous.

Le disque était donc utile pour retenir le sable, et cependant il n'en supportait pas le poids ; il était tout sur les parois du grand tube de fer-blanc. Dix grammes eussent été une force suffisante pour faire perdre au disque sa position ; il la gardait cependant ; donc il n'était point chargé de la masse du sable.

§ 6. Pour ôter toute espèce de doute, je renonçai à l'usage de la balance ; j'approchai seulement du grand tube fixe un baquet d'eau, et je plaçai sur cette eau le disque de bois, le côté uni en dessus ; ensuite je fis descendre le bout du tube jusque sur le disque, et

j'ajoutai de l'eau dans le baquet jusqu'à ce que le disque fût contraint, par le seul poids de l'eau excédante, de se tenir collé contre le bout du tube. Puis je remplis le tube de pois secs; le disque ne fit pas un mouvement; sa présence seule contenait les pois, car sans lui tout aurait été submergé; mais les pois ne pesaient pas sur lui, puisque la moindre pression eût suffi pour les éparer du tube et faire chavirer tout l'appareil.

§ 7. Laissant toutes choses dans le même état, je versai de l'eau dans le grand tube; elle s'y maintint avec les pois pendant assez long-temps, et jusqu'à ce qu'un mouvement imprévu, causé par l'air comprimé qui se dégageait au bas du tube, fît incliner la machine. Alors les pois furent submergés dans le baquet et l'eau s'écoula en même temps. La même épreuve fut faite avec du sable; on versa dans ce sable beaucoup d'eau qui l'imprégna et demeura fort long-temps maintenue par le sable sans s'écouler.

Dans une autre épreuve, faite un peu différemment, le sable prit avec l'eau une telle consistance qu'il fallut beaucoup de peine pour le faire sortir du tube; celui-ci suportait alors le poids du sable et de l'eau en entier, plus la force nécessaire pour les expulser.

§ 8. On peut faire ces expériences en faisant simplement reposer le grand tube sur un petit tas de sable conique, tandis qu'il est encore suspendu au bassin de la balance; le sable n'échappe que lorsque les poids mis dans l'autre bassin équivalent à peu près à la pesanteur du tube et de son contenu.

Les mêmes épreuves réussissent avec du blé; je les

ai répétées sur de la grenaille, avec un égal succès, quoique celle-ci soit d'un très-grand poids.

On peut aussi les faire avec un simple rouleau de papier lié avec deux petits cordons; elles sont alors d'autant plus frappante que le poids acquis par le papier contraste mieux avec sa légéreté primitive.

§ 9. J'ai répété ces expériences avec un tube de fer-blanc évasé par le bas, et beaucoup plus large que le grand tube : le résultat fut le même. Cependant il n'est pas douteux qu'il y aurait un terme où le sable ne trouverait plus d'appui sur les parois du tube : ce serait lorsque l'inclinaison de ces parois avec le plan horizontal serait la même que celle du talus qu'affecte le sable en tas, c'est-à-dire, près de l'angle de 30°. J'ai aussi répété quelques-unes de ces épreuves avec un tube cylindrique de quatre pouces de diamètre avec le même succès.

§ 10. D'après tout ce que j'avais vu, je présumais qu'il serait très-difficile de chasser le sable au moyen d'un refoulement, même direct : j'en fis l'épreuve de la manière suivante. Je remplis le grand tube avec du sable; puis je le couchai horizontalement : je pris alors un cylindre de bois de plusieurs pieds de longueur et un peu moindre en diamètre que le tube. Je cherchai à faire sortir le sable par un bout en le poussant par l'autre; mais ce fut en vain : j'aurais plutôt fait sauter les parois que de le faire céder d'un pouce. Le tube étant incliné à l'horizon de 20 degrés et l'effort étant ainsi aidé de l'action de la pesanteur, il n'y a pas eu moyen d'expulser le sable : il en eût été de même, à plus forte raison, si le tube eût été incliné en sens contraire. Cela explique fort bien pourquoi une

mine fermée avec du sable, joue tout aussi bien qu'une autre . . . . . .

Yverdun, 15 janvier 1829.

P. S. 1°. Si, dans l'expérience § 2 de la pression, on verse de l'eau dans le tube qui contient les pois, on verra le mercure monter dans le tube de verre d'un quatorzième de sa hauteur totale : ce qui correspond à la pesanteur spécifique des deux liquides. L'eau seule agit à sa manière ordinaire; mais les pois n'exercent aucune pression.

2°. Voici encore une manière de faire l'expérience du tube, qui est à la portée de tout le monde. Ayez un tube de fer-blanc d'un pouce (3 centim.) de diamètre, et aussi long que vous voudrez, ouvert par les deux bouts. Prenez une feuille de papier fin; appliquez-la d'abord sur le bout du tube pour lui en faire prendre la forme avec la main : retirez-la; mouillez les bords du papier avec de l'eau; remettez-le sur le bout du tube et y appliquez les bords mouillés. Placez alors le bout sur le plancher, et remplissez le tube de sable. Soulevez le doucement, et vous pourrez le transporter sans que le sable s'échappe. Le papier adhère cependant bien légèrement.

3°. Il conviendrait de placer le vase de sable percé d'un orifice d'écoulement, sous la pompe pneumatique, et de faire l'expérience dans le vide, pour voir s'il en résulte quelque modification dans la vitesse d'écoulement du sable.

(*Biblioth. univ.*)

Suite *du Mémoire sur l'acide indigotique et quelques indigotates.*

Par M. Buff.

Dans mon premier Mémoire sur le même sujet (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. xxxvii, p. 160), il me resta quelques incertitudes sur la composition de l'acide indigotique. De nouvelles recherches me permettent d'en donner des idées plus précises, et je vais les rapporter.

La préparation de cette substance ne présente aucune difficulté, et on ne peut manquer de l'obtenir abondamment si on se sert d'acide nitrique très-étendu d'eau; mais la purification exige beaucoup de soin.

L'acide indigotique doit être séparé d'abord des eaux-mères, fortement pressé, puis séché au bain-marie, afin de le séparer autant que possible de l'acide nitrique dont la présence facilite la dissolution des matières résineuses. Quand on traite alors ces matières par l'eau chaude, une grande partie reste insoluble, tandis que l'acide indigotique se dissout aisément.

La dissolution chaude et très-étendue est traitée peu à peu par du carbonate de plomb récemment précipité et délayé dans l'eau, en ayant soin de ne plus en ajouter aussitôt que l'effervescence, d'abord très-vive, commence à se ralentir, et que le liquide cesse d'être transparent. Sans cette précaution, il se déposerait avec les matières étrangères beaucoup de sous-indigotate de plomb insoluble; car l'acide indigotique est tellement avide de se sursaturer de cette base, qu'il l'enlève facilement à l'acide carbonique.

La liqueur étant versée dans un vase plat, tout ce qui reste d'impuretés se sépare en peu de temps, et on obtient une solution assez pure d'indigotate de plomb dont on peut retirer l'acide indigotique en le décomposant par un acide.

Composition de l'acide indigotique.

Cet acide renferme de l'azote et de l'hydrogène dans les mêmes proportions que l'indigo, c'est-à-dire, dans les proportions de 2 à 15; et des expériences antérieures me portent à croire qu'il ne contient pas d'hydrogène, opinion dont jamais cependant je ne pus déterminer directement la justesse, parce que, à cause de la volatilité de cet acide, il n'est pas possible de le bien sécher sans risquer d'en perdre une petite quantité; mais ayant remarqué que l'acide nitrique concentré le convertit entièrement en acide carbazotique dont la composition est parfaitement connue, je tâchai de profiter de cette circonstance pour dissiper les doutes qui me restaient sur les proportions de l'acide indigotique.

200 parties d'indigotate de potasse bien pur ont été traitées par de l'acide nitrique. Pendant la transformation en acide carbazotique il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide nitreux, et en même temps il se forme un peu d'acide oxalique. Pour se débarrasser de ce dernier corps, il faut continuer à faire bouillir la liqueur, en renouvelant l'acide nitrique jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de vapeurs rouges, et que la liqueur, d'abord rougeâtre, devienne jaune et conserve cette couleur.

Après s'être débarrassé de l'excès d'acide nitrique par

une évaporation ménagée, on dissout le résidu dans l'eau et on précipite la dissolution bouillante par du nitrate de protoxide de mercure. Il s'est formé 275 part. d'une poudre jaune et grenue, qui correspondent à 154,2 part. d'acide carbazotique, puisque 31,777 de cet acide se combinent avec 26,316 de protoxide de mercure.

200 part. d'indigotate de potasse qui renferment, comme on le verra bientôt, 171 part. d'acide indigotique, représentent par conséquent 154,2 d'acide carbazotique. Le nombre équivalent de l'acide indigotique, calculé d'après ces données, sera 35,24.

Si l'on compare ce résultat avec l'analyse quantitative de l'acide indigotique, on a pour la composition de cette substance les proportions suivantes :

			Calcul.	Expér.
Azote...	3 équiv.	= 2,655 ou pour cent	7,62	7,55
Carbone.	$22\frac{1}{2}$	= 17,198	49,34	48,21
Oxigène.	15	= 15	43,04	44,24
		34,853	100,00	100,00.

Une nouvelle analyse avec l'oxide de cuivre, où j'avais négligé l'eau pour me mettre à l'abri de toute perte causée par la volatilité de la substance, m'a donné le résultat suivant :

Azote.....	7,588	2,657 ;
Carbone...	49,575	17,359 ;
Oxigène...	42,837	15.
	100,000	35,016.

Considérant l'accord de ces expériences avec le calcul, ainsi que la très-petite quantité d'hydrogène que

toutes les analyses citées dans mon premier Mémoire m'ont donnée, il paraît évident que l'acide indigotique ne renferme point d'hydrogène, et rien n'est plus facile maintenant que d'expliquer la transformation de cet acide en acide carbazotique; il ne faut pour cela que comparer les proportions des deux corps.

	Acide indigotique.	carbazotique,	ou acide indig.	carbaz.
Azote...	3 proport.	6	2	4
Carbone.	$22\frac{1}{2}$	15	15	10
Oxigène.	15	15	10	10

On voit aisément que le premier acide contient deux proportions d'azote de moins et cinq proportions de carbone de plus que le second. Donc l'acide indigotique, en présence de l'acide nitrique concentré, lui enlève deux proportions d'azote, tandis que l'oxigène correspondant, devenu libre, se combine à 5 proportions de carbone pour former de l'oxide de carbone; et il n'est pas douteux qu'un corps comme ce dernier, qui a une affinité si énergique pour l'oxigène, ne puisse, à l'état naissant, décomposer l'acide nitrique, et donner naissance, d'une part, à de l'acide carbonique, et de l'autre, à de l'acide oxalique.

Des Indigotates.

Ceux que j'ai examinés plus particulièrement sont les indigotates de baryte, de potasse, de protoxide de mercure et de plomb.

Indigotate de baryte.

Ce sel, préparé en saturant l'acide indigotique par le carbonate de baryte, ne peut être obtenu neutre,

parce qu'en raison de l'affinité de l'acide indigotique pour un excès de base, il se forme toujours un peu de sous-indigotate.

Si l'on verse de l'ammoniaque caustique dans la dissolution de ce sel, il se précipite une poudre d'un beau jaune, peu soluble dans l'eau chaude et encore moins dans l'eau froide. Chauffée sur la lampe à esprit-de-vin, cette poudre brûle avec une légère détonation, augmente beaucoup de volume, et se convertit en carbonate de baryte très-blanc.

224 parties de ce corps, après avoir été brûlées, ont laissé 116 parties de carbonate de baryte; et, dans une autre expérience, on a obtenu avec 232 parties de la même substance, 123 parties de carbonate de baryte. Il en résulte qu'une proportion d'acide a été combinée à $2\frac{1}{2}$ de base, ou que l'oxigène de la baryte est le $\frac{1}{6}$ de l'oxigène de l'acide.

Indigotate de potasse.

Ce sel s'obtient très-facilement et très-pur en saturant l'acide indigotique par le carbonate de potasse, séchant l'indigotate, le dissolvant dans l'alcool chaud et filtrant. L'alcool chaud qui dissout très-aisément ce sel, n'en prend que fort peu à la température ordinaire. Il est très-soluble dans l'eau; la dissolution est d'un jaune pâle, et devient rouge par un excès de base : les cristaux d'indigotate de potasse sont anhydres. 152 parties ont donné 35 de chlorure de potassium; d'où il suit que 100 d'acide indigotique saturent 17 de potasse. Le nombre proportionnel de l'acide indigotique, calculé d'après ces données, est de 34,6.

Indigotate de protoxide de mercure.

Il se présente sous la forme d'une poudre insoluble et presque blanche ; il se prépare par double décomposition. 246 parties, traitées par le chlornre de potassium, ont laissé 118 parties de chlorure de mercure insoluble. Donc, 100 parties d'acide indigotique saturent 73,4 de protoxide de mercure.

Indigotates de plomb.

L'acide indigotique ne paraît pas former une combinaison neutre et stable avec l'oxide de plomb ; au moins je n'ai pu parvenir à l'obtenir, ni en saturant l'acide par le carbonate de plomb, ni par voie de double décomposition.

Si l'on ajoute du carbonate de plomb à la dissolution bouillante d'acide indigotique, tant qu'on voit une effervescence, il se précipite un sel insoluble avec grand excès de base, que je considère comme un mélange de plusieurs combinaisons, parce que l'analyse n'en offre pas un résultat qui s'accorde avec aucun rapport chimique. Mais en ayant la précaution d'ajouter le carbonate de plomb par très-petites portions et délayé dans l'eau, et s'arrêtant aussitôt qu'on voit se former quelques petits globules, il se dépose de la dissolution filtrée et refroidie des cristaux d'un jaune pâle, peu distincts.

J'en ai décomposé 261 parties par du carbonate d'ammoniaque, et du carbonate de plomb obtenu, j'ai retiré en calcinant 95 d'oxide de plomb ; donc ce sel renferme pour

100 acide indigotique avec	43,04 oxigène	10 ou	15 ;
57,3 oxide de plomb	4,111	1	$1\frac{1}{2}$.

Si l'on dissout peu de carbonate de plomb dans beaucoup d'acide indigotique, et qu'on laisse refroidir, il se dépose, mêlées avec de l'acide libre, des aiguilles jaunes, demi-transparentes, dont on peut séparer l'acide adhérent, en lavant avec de l'alcool. Elles sont anhydres, se dissolvent facilement dans l'eau ; mais se décomposent en même temps, au moins en partie, et on obtient de l'acide libre et le sel précédent.

L'analyse de ces cristaux donne pour

100 acide indigotique avec	43,04 oxigène	12	15 ;
52,4 oxide de plomb	3,759	1	$1\frac{1}{4}$.

Voulant obtenir le sel neutre, je versai dans une dissolution bouillante d'indigotate de potasse un peu de nitrate de plomb parfaitement neutre. La liqueur resta d'abord transparente ; mais, au bout de quelques instans, je vis se déposer beaucoup d'aiguilles très-fines d'une couleur jaune foncée. Après le refroidissement, il se trouva, dans les eaux-mères, de l'acide indigotique libre.

Ce sel, une fois qu'il s'est formé, est complètement insoluble dans l'eau, et se trouve être une combinaison de

100 acide indigotique avec	43,040 oxigène	6	15,
103,4 oxide de plomb	7,489	1	$2\frac{1}{2}$.

On a un résultat bien différent en versant de l'indigotate de potasse dans une dissolution chaude de plomb ; aussitôt il se forme un précipité cristallin très-volumineux, d'un jaune pâle, qui augmente beaucoup par le

refroidissement ; il est très-soluble dans l'eau chaude, et se dissout aussi dans l'eau froide.

Décomposé par le carbonate d'ammoniaque, il donne pour

100 acide indigotique avec	43,04 oxigène		10	15 ;
59,7 oxide de plomb	4,282		1	$1\frac{1}{2}$.

c'est donc la même combinaison que je viens de décrire plus haut.

Ce sel, chauffé avec de l'ammoniaque liquide, partage son acide avec cette base, et il se forme une poudre jaune foncée, très-fine et parfaitement insoluble dans l'eau. Cette combinaison renferme une plus grande quantité de base que toutes les précédentes, savoir, pour

100 acide indigotique avec	43,04	5 ou	15 ;
128 oxide de plomb	9,183	1	3.

Outre les sels que j'ai décrits, l'acide indigotique paraît en pouvoir former d'autres avec toutes les bases ; cependant je n'ai préparé que les suivans.

L'indigotate d'ammoniaque cristallise en colonnes hexaèdres, très-longues et transparentes, d'une couleur jaune de vin ; il ne contient pas d'eau de cristallisation, et on peut le sublimer sans le décomposer.

Le per-indigotate de fer cristallise en aiguilles d'un rouge très-foncé ; il colore fortement l'eau, et peut servir, à cause de cette propriété, pour annoncer une très-petite quantité d'acide indigotique. L'acide hydrochlorique ne peut pas complètement le décomposer.

L'indigotate de cuivre se dissout dans l'eau chaude ; mais il est très-peu soluble à la température ordinaire :

il se dépose en flocons verts, et je n'ai pu l'obtenir en cristaux.

L'indigotate d'argent est peu soluble à froid. Il cristallise en petites aiguilles d'un rouge clair.

Mémoire *sur les produits obtenus, par l'action du chlore, sur quelques sels.*

Par M. Just. Liebig,
Professeur de chimie à l'Université de Giessen.

Les produits qui résultent de la décomposition des sels et des acides par l'action du chlore, n'ont pas été jusqu'à présent le sujet d'une recherche particulière. J'ai fait quelques expériences dont la description fait l'objet de ce Mémoire.

Les combinaisons du chlore avec les alcalis ont donné lieu à plusieurs discussions. Les uns les envisageaient comme des combinaisons d'un acide chloreux avec des oxides; d'autres, comme des combinaisons de chlore avec ces mêmes corps. D'après cela, ces combinaisons oxident d'autres corps, soit par l'oxigène de l'acide chloreux, ou par l'oxigène de l'oxide, ou bien par une décomposition de l'eau.

La première de ces opinions s'appuie sur ce que l'on peut toujours démontrer, dans ces liquides décolorans, la présence des chlorures métalliques, dont la formation doit amener la production d'un oxide de chlore.

L'autre se fonde principalement sur la manière dont

elles sont décomposées par les acides, même par les plus faibles, tellement qu'après la décomposition il ne reste plus de combinaisons de chlore. L'existence d'une combinaison solide que le chlore forme avec l'eau, semble d'ailleurs faire admettre des combinaisons du chlore avec d'autres oxides.

L'explication que M. Berzelius a donnée de la décomposition de ces combinaisons décolorantes par les acides, est aussi vraisemblable qu'il est certain qu'après avoir fait rougir un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux (du phosphure de chaux), il ne reste que de la chaux pure.

Ses dernières recherches prouvent évidemment que l'ancienne théorie n'explique pas tous les phénomènes qu'on observe dans la décomposition des chlorures alcalins ; mais elles ne démontrent pas absolument l'existence d'un acide chloreux. Je crois que les expériences suivantes pourront déterminer le choix parmi ces opinions.

Lorsqu'on fait passer du chlore à travers une dissolution de bi-carbonate de potasse, l'acide carbonique est chassé, et il se forme du chlorure de potasse. Ce fait est au moins frappant, si l'on admet qu'un corps simple ait la propriété de détruire la combinaison d'un acide avec sa base pour se combiner avec celle-ci ; mais la combinaison de l'acide carbonique avec le carbonate de potasse est déjà détruite à la chaleur de l'eau bouillante, et on peut présumer qu'une affinité, quoique faible, peut produire le même effet.

Mais si l'on fait passer du chlore dans une dissolution d'acétate de potasse, les phénomènes sont tout-à-fait les

mêmes. Le chlore est absorbé en très-grande quantité par ce sel ; la liqueur se colore en jaune, et en y versant de l'acide hydrochlorique ou un autre acide fort, le chlore en est chassé avec une vive effervescence.

Ce liquide possède la propriété décolorante du chlore au plus haut degré, et il a exactement la saveur du deutoxide hydrogène : il épaissit la salive ; mais il ne produit pas sur la peau la tache blanche qui caractérise particulièrement le deutoxide d'hydrogène, et en y mêlant de l'oxide d'argent, on n'obtient pas d'oxigène.

Lorsque l'on chauffe cette liqueur sous le mercure, il ne s'en dégage pas d'oxigène ; en la distillant, on obtient de l'acide acétique, très-peu de chlore, et point de gaz oxigène ; par la concentration, il s'en sépare du chlorure de potassium mêlé de chlorate de potasse. Exposée à l'air, cette liqueur dégage du chlore, et la propriété décolorante se perd entièrement au bout de quelques jours.

Pendant l'absorption du chlore par l'acétate de potasse, on n'observe aucun phénomène qui annonce la décomposition de l'acide acétique, surtout aucun dégagement d'acide carbonique.

Ce fait me paraît être convaincant pour l'admission d'un acide chloreux dans ces sels décolorans ; car ce ne peut être qu'un acide qui puisse tenir en équilibre l'affinité de l'acide acétique pour la potasse.

Il ne doit pas paraître étonnant qu'un acide aussi faible que l'acide chloreux puisse se trouver dans cette combinaison avec l'acide acétique libre, si on se rappelle que l'acétate neutre de plomb est de même décomposé en par-

tie par l'acide carbonique, de telle manière, qu'on en retire, après la distillation, de l'acide acétique.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution de chlorate oxigéné de potasse, il est absorbé en beaucoup plus grande quantité qu'il ne le serait par un égal volume d'eau; les acides produisent dans ce liquide un dégagement de chlore avec effervescence; ce qui prouve qu'il est évidemment entré en combinaison avec ce sel; mais la quantité du chlorite formé est en proportion avec la quantité du chlorate oxigéné de potasse qui, comme on sait, est très-peu soluble dans l'eau.

La liqueur perd la propriété décolorante au bout de quelques heures, lorsqu'elle est exposée à l'air; par la chaleur, cette décomposition s'opère à l'instant et sans dégagement de gaz.

Après l'avoir fait chauffer, elle produit dans le nitrate d'argent un précipité abondant de chlorure d'argent: j'observe que le chlore employé dans cette expérience et dans toutes les autres, fut dépouillé d'acide hydrochlorique par le lavage avec de l'eau. J'ai essayé de combiner à la potasse l'oxide de chlore qu'on obtient du chlorate de potasse par l'acide sulfurique; mais la chaleur nécessaire pour faire passer ce gaz à travers une dissolution de carbonate de potasse, occasiona une vive détonation qui brisa la cornue: j'ai cependant pu remarquer que la liqueur alcaline décolorait le papier de tournesol, malgré le peu de gaz qu'elle avait pu absorber.

Une dissolution de chlorate de potasse, après qu'elle eut été saturée de chlore, se comportait comme une dissolution de chlore dans l'eau; les acides n'y occasionnent pas d'effervescence; à l'air, elle perd ce gaz

très-promptement, de même que par la chaleur, et le liquide ne trouble le nitrate d'argent que très-légèrement.

On peut à peine décider, par des expériences directes, quel est le dégré d'oxidation du chlore contenu dans ces sels, parce que leur facile décomposition y met de grands obstacles. La manière dont se comportent plusieurs substances oxidables avec les chlorites, pourrait peut-être répandre quelque lumière sur ce sujet.

En mettant du sulfure de plomb humide ou du sulfure de barium dissout dans une dissolution de chlorite de chaux, ces combinaisons sont transformées en sulfates instantanément; et, si le chlorite ne contient point de chlore libre, il n'y a ni dégagement de chlore, ni séparation de soufre, et il ne reste dans la liqueur ni baryte ni plomb.

Si l'acide chloreux contient trois atomes d'oxigène, il est clair que ces trois atomes d'oxigène, plus l'oxigène de la base, sont exactement suffisans pour transformer en sulfate un sulfure métallique. Si l'on introduit de l'iode dans une dissolution de chlorite de chaux, il se transforme en peu de temps en cristaux blancs plumeux d'iodate de chaux, et il se dégage continuellement du chlore. On observe le même dégagement dans la précipitation du protosulfate de manganèse neutre par le chlorite de chaux, pendant qu'il se forme du tritoxide. L'iodure de mercure ne produit pas, à la vérité, de dégagement de chlore dans le chlorite de chaux; mais, pendant sa décomposition, il se précipite de l'oxide de mercure, même lorsque la liqueur contient du chlore en excès.

Ces expériences n'établissent point avec certitude la quantité d'oxigène de l'acide chloreux, mais elles peuvent rendre plus vraisemblable l'admission de 3 atomes d'oxigène.

Sulfo-cyanures métalliques et chlore.

En faisant passer du chlore sur du sulfo-cyanure d'argent renfermé dans un large tube de verre, celui-ci se décompose avec dégagement de chaleur ; le chlore est absorbé en grande quantité, et la masse devient d'un rouge de cinabre ; en la chauffant, il en distille du chlorure de soufre, et il se sublime une substance jaune-rougeâtre ; la décomposition n'est cependant jamais complète, et la quantité du sublimé est petite : cette substance sublimée est insoluble dans l'eau et les acides, mais l'acide nitrique la décompose ; chauffée avec du potassium, elle s'y combine en produisant une petite explosion ; il se dégage un gaz inflammable, et il reste une masse saline très-fusible, très-soluble dans l'eau, et dont la dissolution colore en rouge foncé le perchlorure de fer. Le produit obtenu par distillation, pendant la formation du sublimé, était en grande partie du chlorure de soufre ; mais il contenait en même temps une combinaison de cyanogène, du soufre et du perchlorure de cyanogène. En chauffant ce produit avec de l'eau, on obtient une liqueur qui colore en rouge les sels de peroxide de fer, et qui donne en même temps, par l'évaporation, des cristaux d'acide cyanique de M. Sérullas. Le sublimé, que je supposais être le radical de l'acide sulfo-cyanique, n'était pas en suffisante quantité pour faire des recherches plus complètes ; et

j'ai cru pouvoir l'obtenir en plus grande quantité en me servant, au lieu du sulfo-cyanure d'argent, du sulfo-cyanure de plomb.

Le sulfo-cyanure de plomb, à ce qu'il me paraît, n'est pas encore connu ; du moins les combinaisons que j'ai obtenues diffèrent essentiellement de celles qui sont décrites. Je ne doute pas que le sulfo-cyanure de plomb, examiné par MM. Brandes et Porret, n'ait été un sel acide. Lorsqu'on mêle une dissolution d'acétate de plomb neutre avec du sulfo-cyanure de potassium, il ne se fait point de précipité ; mais, au bout de quelques minutes, et surtout en l'agitant fortement, il se forme dans la liqueur quantité de cristaux jaunâtres brillans, qui augmentent de volume continuellement.

Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau froide, mais ils perdent leur éclat lorsqu'on les lave fortement ; quand on les chauffe avec de l'eau, ce liquide rougit la teinture de tournesol, et le sel se change en une poudre jaune tout-à-fait insoluble.

J'avais d'abord considéré ces cristaux jaunes comme un sel à excès de base, et comme cette espèce de combinaison du cyanure de soufre n'est pas encore connue, je cherchai à vérifier ma conjecture.

Chauffé dans un tube de verre, ce sel se décompose en se boursoufflant fortement ; il se dégage du cyanogène et du carbure de soufre ; il se sublime du soufre et il reste du sulfure de plomb d'un parfait brillant métallique.

Chauffé légèrement avec de l'acide nitrique concentré, le sel se décompose tout-à-coup, et il se transforme en sulfate de plomb cristallin, sans qu'il se sépare

du soufre ; mais la liqueur qui surnage sur le sulfate de plomb produit des précipités abondans dans les sels de baryte et de plomb.

1,105 de ce sel jaune, décomposés par l'acide nitrique, ont donné 1,03 de sulfate de plomb. En calculant sa composition d'après cette analyse, l'on obtient sur 100 parties :

36,19 cyanure de soufre ;
63,81 plomb.

100,00.

D'après le calcul, le sulfo-cyanure de plomb serait composé de

35,87 cyanure de soufre ;
64,13 plomb.

100,00.

Il n'y a par conséquent aucun doute que ce ne soit du sulfo-cyanure de plomb.

Si l'on mêle une dissolution de sous-acétate de plomb avec du sulfo-cyanure de potassium, il se produit aussitôt un précipité abondant, blanc, caseux, qui par la dessication devient pulvérulent et jaunâtre.

On obtient le même corps lorsqu'on mêle les deux sels à l'état neutre, et que l'on y ajoute de l'ammoniaque liquide en excès.

Le précipité, chauffé dans un tube de verre, se décompose sans qu'il se sublime de soufre ; il se dégage en même temps des gaz qui produisent dans l'eau de chaux un précipité de carbonate de chaux ; preuve que cette combinaison contient de l'oxigène.

Ce sel est absolument insoluble dans l'eau ; mais il

est aussi promptement décomposé par l'acide nitrique que le précédent ; il se transforme de même en sulfate de plomb, mais la liqueur surnageante ne précipite pas les sels de baryte ou de plomb ; au contraire, il s'y forme un léger précipité par l'acide sulfurique.

1,21 de ce sel furent décomposés par l'acide nitrique, et après la décomposition on ajouta à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le poids du sulfate de plomb était 1,326 ; par conséquent il contient, sur 100 parties, 74,988 de plomb.

En regardant ce composé comme une combinaison de sulfo-cyanure avec un atome d'oxide de plomb, il consiste, d'après l'analyse, en

59,639 sulfo-cyanure de plomb 40,361 oxide de plomb	74,958 plomb.
100,00.	

D'après le calcul, il serait composé de

59,124	sulfo-cyanure de plomb ;
40,876	oxide de plomb.
100,00.	

Les deux sulfo-cyanures de plomb, décomposés par le chlore sec, ne me donnèrent pas de meilleurs résultats que le sulfo-cyanure d'argent ; au contraire, je n'obtins pas une trace du sublimé rouge que je cherchais, mais seulement du chlorure de soufre et du perchlorure de cyanogène.

Sulfo-cyanure de potassium et chlore.

Lorsqu'on fait fondre du sulfo-cyanure de potassium, dans un courant de chlore sec, ce sel se décompose

avec un boursoufflement considérable; il devient jaune opaque, et sa fluidité se perd à mesure que la décomposition s'avance, jusqu'à ce qu'enfin il devienne solide; il distille, comme dans les décompositions précédentes, du chlorure de soufre et du perchlorure de cyanogène; mais, dans un certain moment, il s'élève une épaisse vapeur rouge, qui se condense à la partie supérieure du vase, sous forme d'une masse rouge et jaune rougeâtre.

Cette substance se détache du verre en forme de lamelles qui ne montrent aucune trace de cristallisation; elle possède une forte odeur de perchlorure de cyanogène, qui se perd en l'échauffant à l'air, ou avec de l'eau; elle est insoluble dans l'eau et les acides, excepté dans l'acide nitrique qui la décompose, et dans l'acide sulfurique concentré qui la dissout sans altération.

La couleur différente des lamelles semblait indiquer que cette substance contient deux combinaisons différentes, ce qui confirme la manière dont elle se comporte avec la potasse caustique.

Réduite en poudre fine et mise en digestion avec une dissolution de potasse, elle se colore en rouge foncé; la potasse n'en dissout rien ou fort peu; en décantant la liqueur alcaline, en lavant le résidu avec de l'alcool, et en y versant après de l'eau, une grande partie se dissout; mais il reste des flocons jaunes insolubles, probablement un bi-sulfure.

Brûlée avec de l'oxide de cuivre, elle donne un mélange d'acide carbonique, d'acide sulfureux et d'azote; après avoir séparé l'acide sulfureux par le peroxide pur de plomb, la potasse en absorba deux tiers; dans deux autres expériences, j'ai obtenu sur 300 volumes du mé-

lange, 193 à 186 d'acide carbonique, mais il contenait du gaz nitreux; d'après cela, le rapport du carbone à l'azote dans cette substance est le même que dans le cyanogène.

Chauffée avec du potassium, cette substance se combine avec lui, en produisant une assez forte explosion; on obtient une masse très-fusible, qui devient rouge lorsqu'on chauffe davantage. Cette masse se dissout facilement dans l'eau, et la dissolution précipite les dissolutions de plomb en noir; la dissolution d'hydrochlorate de peroxide de fer est aussi précipitée en noir; mais, par l'addition de l'acide hydrochlorique, le précipité ne se redissout qu'en partie, et la liqueur prend une couleur rouge foncé; la partie non dissoute est d'un bleu clair, et se change en bleu de Prusse par l'exposition à l'air.

D'après ces expériences, la substance rouge serait une combinaison de soufre et de cyanogène qui contient plus de soufre que le radical de l'acide sulfo-cyanique.

Pour déterminer la quantité de soufre, 0,305 de cette substance furent mêlés avec dix fois leur poids de carbonate et de nitrate de potasse, et chauffés au rouge dans une capsule de platine. La masse saline fut neutralisée par l'acide nitrique, et l'acide sulfurique fut précipité par l'hydrochlorate de baryte.

Le sulfate de baryte qui avait été bouilli dans l'acide muriatique, pour le débarrasser des nitrates qui auraient pu être précipités, a pesé 1,501; d'après cela, cette substance contiendrait 67,9 p. c. de soufre.

Cette quantité de soufre est plus grande que celle con-

tenue dans le radical de l'acide sulfocyanique, et trop petite pour un deuto-sulfure.

J'exposai cette substance à l'action de la chaleur, et j'y fis passer un courant de chlore sec. Il se dégagea du chlorure de soufre, et la matière, de rouge qu'elle était, devint jaune-rougeâtre, et jaune-citron après avoir été pulvérisée. $0^g,445$, brûlés à la manière indiquée avec du nitre et du carbonate de potasse, fournirent 1,85 gr. de sulfate de baryte.

Suivant cette analyse, la matière doit contenir :

57,05 soufre ;
42,95 de cyanogène.

100,00.

Cette quantité de soufre est plus considérable que celle contenue dans l'acide hydrosulfocyanique ; mais la manière dont la substance se comporte avec la potasse prouve qu'elle n'est pas complètement pure ; en effet, quand on la traite par cet alcali, on obtient un composé qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau, et qui y laisse un résidu de flocons jaunes.

Comme la substance précédente, elle se combine avec le potassium, en dégageant un gaz inflammable. Le résidu salin est un mélange de sulfocyanure, de sulfure et de cyanure de potassium.

Le gaz, qui était mis en liberté, ne pouvait être de l'hydrogène ou en contenir, d'après les circonstances dans lesquelles il était produit ; car immédiatement avant l'expérience on avait fondu le sulfocyanure de potassium, et le chlore, après avoir été lavé, avait été

desséché en traversant un tube de 2 pieds de longueur, rempli de chlorure de calcium.

Quand on soumet cette substance, ainsi que la précédente, à l'action de la chaleur, après l'avoir préalablement desséchée, il se sublime du soufre contre les parois de la cornue; il se dégage du cyanogène, et si l'on refroidit le col de la cornue, on peut obtenir du sulfure de carbone ; le résidu ne se réduit pas en charbon ; sa couleur devient plus claire, et, en continuant de le porter au rouge, il paraît se sublimer sans changer de nature ; c'est exactement le même genre de décomposition qui s'opère quand on fond ce corps avec le potassium. Ce métal reste long-temps liquide avant de l'attaquer, et la combinaison se fait au moment où l'on voit des vapeurs de soufre. Le nouveau produit ne peut donc pas être une véritable combinaison, mais bien un mélange.

Je crois pouvoir conclure, de ce que je viens de dire sur la nature de ce corps, que, s'il n'est pas le radical de l'acide hydrosulfocyanique, au moins il en approche beaucoup.

La manière dont il se comporte avec le potassium et la potasse ne pouvait manquer d'attirer mon attention sur la substance jaune qui se dépose de l'acide hydrosulfocyanique, quand il se décompose à l'air, et que, selon M. Woehler, on peut obtenir en plus grande quantité en faisant bouillir une dissolution d'hydrosulfocyanate de potasse avec de l'acide nitrique étendu.

M. Woehler s'est occupé de recherches sur cette substance jaune, et il l'a considérée comme une combinaison de soufre et d'acide hydrosulfocyanique. Son

opinion paraît être justifiée par les propriétés de ce corps. D'après ces considérations, on lui a donné le nom d'*acide hydrosulfocyanique sulfuré.*

Si l'on mêle une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium avec de l'acide nitrique concentré (1,43), il se forme en peu de temps beaucoup de nitrate de potasse; si on décante la liqueur surnageant sur ce sel et si on la chauffe doucement, elle entre subitement en ébullition; il se produit une vive effervescence, et il se dégage du gaz nitreux, de l'acide carbonique, du cyanogène et de l'acide hydrocyanique, et l'on voit se précipiter un corps jaune pulvérulent et floconneux.

Quand on emploie plus de trois parties d'acide nitrique pour une de sulfocyanure de potassium, la décomposition se fait sans qu'il se forme la moindre quantité de ce corps jaune. Les meilleures proportions à employer sont 1 de sulfocyanure de potassium, 3 d'eau et 2 à 2 $\frac{1}{2}$ d'acide nitrique.

Le chlore, que l'on fait passer dans une solution concentrée du même sel, est absorbé facilement et en grande quantité; la liqueur s'échauffe, et il se dépose en peu de temps beaucoup du même corps jaune; de sorte que le liquide finit par devenir épais comme de la bouillie. Si le sulfocyanure de potassium est parfaitement neutre et que le chlore ne contienne pas d'acide hydrochlorique, on ne remarque point d'effervescence; mais on sent une odeur vive de cyanogène.

On fera bien, en préparant ce corps jaune par le chlore, d'échauffer d'abord la dissolution du sulfocyanure de potassium, afin que le chlorure de potassium reste dissout dans la liqueur chaude. Sans cette pré-

caution, en se précipitant, il boucherait le tube de verre.

Le liquide séparé du corps jaune produit par le chlore ou l'acide nitrique, précipite fortement les sels de baryte. Qu'on prenne l'acide nitrique ou la dissolution du sulfocyanure de potassium aussi dilué qu'on voudra, toujours le liquide renfermera de l'acide sulfurique, pourvu que le corps jaune se soit formé. Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution étendue du sulfocyanure de potassium, le soufre de l'acide hydrosulfocyanique ou du sulfure de cyanogène est converti entièrement en acide sulfurique, et le corps jaune ne prend pas naissance.

Si ce corps a été préparé par le chlore, la liqueur développe constamment du cyanogène; elle renferme de l'ammoniaque, si l'on s'est servi d'acide nitrique.

Par la dessication, le précipité jaune diminue énormément de volume; il paraît doux au toucher, et il colore la peau avec beaucoup d'intensité; il retient fortement l'eau, et pour le dessécher complètement, il a besoin d'être chauffé cinq à six heures sur de l'eau bouillante. Il présente dans ses propriétés tant d'analogie avec les sulfures de cyanogène que j'ai décrits, que cela pourrait suffire pour les considérer comme des corps identiques. J'ai fait la plupart des expériences avec le corps jaune préparé au moyen de l'acide nitrique. En le chauffant à l'état parfaitement sec dans un tube de verre, il se sublime d'abord du soufre; la substance prend une teinte plus claire; il se développe du cyanogène et du sulfure de carbone, et le résidu d'un jaune clair paraît, par la calcination, se sublimer sans changer de nature; mais, s'il est humide, on obtient en même

temps du carbonate d'ammoniaque; alors le résidu est noir et fuse à l'air, exactement comme M. Woehler l'a indiqué.

Fondu avec du potassium, on observe précisément les mêmes phénomènes que j'ai décrits pour les sulfures de cyanogène. Une partie est décomposée avant que le potassium, fondu depuis long-temps, commence à l'attaquer. Au moment de la combinaison, il se développe un gaz inflammable; la combinaison, d'abord jaunâtre, devient rouge si l'on continue à chauffer; dissoute dans l'eau, elle précipite en noir les sels de deutoxide de fer; et, en ajoutant de l'acide hydrochlorique, ce précipité ne disparaît qu'en partie; tandis que la liqueur se colore en rouge foncé et qu'il reste des flocons bleuâtres qui, à l'air libre, deviennent d'un bleu foncé. Une fois même, par la fusion avec du potassium, et en évitant de continuer à chauffer, j'obtins un sel qui colora en rouge de sang les sels de peroxide de fer, et qui ne noircit pas les sels de plomb et d'argent.

M. Woehler a trouvé que cette substance, traitée par la potasse, devient rouge foncé, et que la combinaison qui se forme, et qui est insoluble dans l'alcali, après que celui-ci a été enlevé par des lavages avec de l'alcool, est neutre et se dissout dans l'eau. Quelquefois, surtout en me servant du corps jaune préparé avec du chlore par voie humide, j'ai obtenu un résidu de flocons jaunes.

M. Woehler a prouvé, en outre, que cette substance renferme de l'azote et du carbone dans la même proportion que le cyanogène.

Quand on la chauffe doucement dans du chlore sec,

elle change peu de nature; mais, par la calcination, elle est convertie en sulfure de chlore et en chlorure de cyanogène solide.

L'identité de ce corps jaune avec celui retiré du sulfocyanure de potassium, à l'aide du chlore sec, est constatée évidemment par l'analyse.

Le corps jaune fut brûlé avec du nitre et du carbonate de potasse; on neutralisa le résidu par l'acide nitrique, et on précipita l'acide sulfurique par le chlorure de barium.

I.	0,143 ont donné	0,585 sulfate de baryte, correspondant, pour 100 parties, à.....	56,15 de soufre.
II.	0,111.....	0,452	55,858
III.	0,452.....	1,985	55,842

Le radical de l'acide hydrosulfocyanique serait composé, d'après le calcul, de:

55,09	soufre;
44,91	cyanogène.
100,00.	

Donc les analyses précédentes démontrent que ce corps jaune a la même composition que le radical de l'acide hydrosulfocyanique.

Toutes les expériences faites jusqu'à présent, ayant eu pour but de préparer le radical de l'acide hydrosulfocyanique, font voir que c'est un corps très-volatil qui se décompose à une certaine température; car autrement il n'aurait pu échapper à M. Berzelius et à Davy dans la suite de leurs recherches sur les sulfocyanures.

L'action que la potasse exerce sur le corps jaune ne paraît pas favoriser l'opinion qu'il est le radical de l'acide hydrosulfocyanique, comme pourtant l'indique sa composition. Mais il est facile de voir que, par le contact avec la potasse, il ne se forme pas une simple combinaison, mais qu'en effet le corps jaune est décomposé; car, si l'on mêle avec une solution d'oxide de fer l'esprit-de-vin qui a servi à enlever la potasse, celui-ci se colore en rouge foncé.

Cependant, si l'on chauffe du sulfure de cyanogène avec le sulfure de potassium qui résulte de la précipitation du sulfure de barium par du carbonate de potasse, il s'y dissout complètement. L'acide muriatique en précipite du soufre; en filtrant, on a une liqueur claire et incolore qui rougit les sels d'oxide de fer; ce qui prouve qu'elle renferme du sulfocyanure de potassium. En chauffant le sulfure de potassium avec un excès de sulfure de cyanogène, il est décomposé si complètement que la liqueur ne noircit plus les sels de plomb : toutefois elle colore en rouge foncé les sels de peroxide de fer. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré pendant cette décomposition; ce qui n'est pas surprenant, puisque, si l'on fait bouillir avec de l'eau pure le corps jaune ou le sulfure de cyanogène, il se décompose et produit de l'acide hydrosulfocyanique.

Le sulfure de barium se comporte avec le sulfure de cyanogène exactement comme le sulfure de potassium.

On ne peut guère admettre que l'hydrogène puisse entrer dans la composition de ce sulfure de cyanogène, si l'on considère la manière dont le chlore agit sur lui, ainsi que son analogie parfaite avec le corps séparé du

sulfocyanure de potassium par la voie sèche et à l'aide du chlore, corps qui ne peut renfermer de l'hydrogène. Cependant, quoique séché à l'aide de la machine pneumatique et traité avec tous les soins possibles, je remarquai toujours, en le brûlant avec l'oxide de cuivre, quelques traces d'eau, dont toutefois la quantité était insuffisante pour rendre vraisemblable la présence de l'hydrogène dans ce corps. Pour 0,3 gram. de matière, j'ai obtenu en eau, dans quatre expériences différentes :

0,011 ;
0,017 ;
0,009 ;
0,016.

Mais, pour pouvoir le considérer comme de l'acide hydrosulfocyanique renfermant une demi-proportion d'hydrogène, la quantité d'eau aurait dû s'élever à 0,024 parties. Ayant égard à l'opiniâtreté avec laquelle cette substance retient l'eau, et considérant qu'il est presque impossible d'avoir de l'oxide de cuivre absolument sec, je conclus des expériences précédentes que la présence de l'hydrogène dans ce composé est invraisemblable.

Dans tous les cas, d'après la composition indiquée, on n'y peut supposer une combinaison de soufre avec le cyanogène, renfermant plus de soufre que le radical de l'acide hydrosulfocyanique. C'est pour cela qu'à l'avenir je désignerai toujours ce corps comme du sulfure de cyanogène, ou comme le radical de l'acide hydrosulfocyanique. Cet acide se comporte donc comme les acides hydriodique et hydrosulfurique, qui, comme lui,

sont décomposés par le chlore et l'acide nitrique, ainsi que par l'air, tandis que le radical s'en sépare (1).

Quand on décompose le sulfocyanure de potassium par la voie sèche, au moyen du chlore, on obtient du chlorure de potassium mêlé avec une substance jaune-claire, qu'on a parfaitement pure, en la faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide hydrochlorique et avec de l'eau. Cette substance jaune provient sans doute de la décomposition du sulfure de cyanogène, et elle est identique avec celle qui reste, si l'on chauffe ce dernier jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus de soufre. Elle est insoluble dans l'eau; mais elle paraît diminuer par une ébullition continuée.

Fondue avec du potassium, il y a production de chaleur et de lumière; on obtient un sel fusible, qui, à une chaleur rouge, donne plusieurs espèces de gaz : dissous dans l'eau, il précipite avec une couleur brunâtre les

---

(1) M. Lassaigne a décrit, il y a peu de temps, une combinaison particulière du soufre avec le cyanogène, dont la nature présente beaucoup de singularités. J'ai essayé de me procurer cette combinaison, en faisant digérer pendant quelques mois, avec du cyanure de mercure, du chlorure de soufre qui avait été rectifié sur du chlorure de calcium; mais je n'ai pu obtenir la moindre trace de ce corps, que cependant j'ai eu occasion de voir dans les mains de M. Lassaigne lui-même. En humectant avec un peu d'eau le cyanure de mercure, il se produit un léger échauffement, une vive effervescence, et il se développe du cyanogène pur : si l'on prend plus d'eau, il se dégage, en même temps que le cyanogène, beaucoup d'acide sulfureux; mais on ne remarque pas ces cristaux particuliers.

solutions d'oxide de fer ; mais le précipité disparaît complètement par les acides pendant que le liquide devient vert, ou quelquefois aussi rouge. Dans les deux cas, il s'y forme en peu de temps un dépôt de bleu de Prusse.

On ne remarque pas de soufre en calcinant la substance jaune, à l'état sec, dans un tube de verre ; mais il se dégage du cyanogène, et, en continuant à la faire rougir, elle paraît se volatiliser sans changer de couleur.

Brûlée avec l'oxide de cuivre, elle donne un mélange gazeux qui contient 3 d'azote pour 4 d'acide carbonique ; mais, malgré tous les soins possibles, je ne suis jamais parvenu à éviter la formation d'un peu d'acide nitreux ; c'est à cause de cela que je ne puis regarder ce résultat comme parfaitement juste.

Bouillie avec de l'acide nitrique, elle ne se décompose que difficilement. En évaporant l'acide presque jusqu'à siccité et ajoutant alors un peu d'eau, on a un résidu blanc qui devient pulvérulent quand on le sèche. Il est soluble dans l'eau bouillante, et s'y dépose en flocons après le refroidissement. La manière dont ce résidu se comporte avec le potassium paraît prouver qu'il renferme de l'azote, du carbone et de l'oxigène. Il se dissout aisément dans la potasse. En ajoutant de l'acide acétique à cette combinaison, elle devient opaline et, au bout de quelque temps, épaisse et visqueuse comme de la gomme en dissolution concentrée. L'ammoniaque la précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de flocons visqueux.

Ether sulfocyanique.

A la suite de ces recherches sur le sulfure de cyanogène, je découvris une nouvelle espèce d'éther, qui se

distinguait des autres connues depuis long-temps, en ce qu'elle renferme du soufre et de l'azote, mais vraisemblablement point d'oxigène.

On obtient cet éther en distillant ensemble une partie de sulfocyanure de potassium, deux d'acide sulfurique, et trois d'alcool à 80 pour cent. En mêlant le produit distillé avec de l'eau, il s'en sépare un corps oléagineux, dont le poids est à peu près les trois quarts de celui du sulfocyanure de potassium. D'abord il se rassemble à la surface de l'eau, mais en lui enlevant, par des lavages multipliés, l'alcool et l'éther qui adhèrent à sa surface, il coule au fond de ce liquide sous la forme d'une huile incolore ou légèrement jaunâtre.

Cet éther jouit de l'odeur très-forte de l'assa-fœtida ou du cochléaria offic., odeur qui adhère très-opiniâtrément à tout ce que cet éther touche. Il est insoluble dans l'eau, mais il lui communique son odeur au plus haut degré; la saveur n'en est pas âpre, mais, en quelque sorte, sucrée et avec un arrière-goût de menthe poivrée; il se dissout aisément dans l'esprit-de-vin et dans l'éther sulfurique; il s'enflamme facilement, et en brûlant il produit de l'acide sulfureux : à une température de 66-72° cent., il commence à bouillir; sa dissolution alcoolique n'agit pas comme acide; il n'est décomposé ni par une solution de potasse concentrée, ni par de l'ammoniaque. Je n'ai pu y démontrer la présence de l'acide hydro-sulfocyanique.

Le potassium, mis en contact avec ce corps rectifié préalablement sur du chlorure de calcium, y conserve son éclat, au moins pour quelque temps; mais, si l'on chauffe, il se couvre d'une croûte jaune, facilement

soluble dans l'eau. Cette dissolution colore en rouge foncé le chlorure de fer, preuve qu'il s'y est formé du sulfocyanure de potassium. L'acide nitrique fumant décompose vivement cet éther, en produisant une chaleur qui va jusqu'à l'incandescence ; en le traitant par l'acide étendu, il se dégage beaucoup d'acide nitreux, et le liquide qui reste précipite alors les sels de baryte. Mêlé avec de l'acide sulfurique concentré, il se trouble et perd sa transparence ; quand on les chauffe ensemble, de l'acide sulfureux se développe, et la liqueur devient noire.

L'éther sulfocyanique absorbe du chlore en grande quantité et sans changer de forme. Cependant il se dégage de l'acide hydrosulfurique gazeux, et on remarque l'odeur du chlorure de soufre. Si l'on ajoute un peu d'eau, et si l'on continue de faire passer du chlore, une nouvelle quantité est absorbée ; l'odeur du chlorure de soufre disparaît, et on remarque l'odeur forte et pénétrante du chlorure de cyanogène : alors la liqueur offre une saveur très-acide, qui finit par être brûlante ; elle précipite les sels de baryte. La liqueur huileuse qui reste lors de la décomposition se trouve être du chlorure de carbone qui retient du chlorure de cyanogène en dissolution.

L'iode se dissout sans peine dans cet éther, en lui donnant une couleur foncée rouge brunâtre ; mais il ne le décompose pas : car l'eau agitée avec la dissolution n'acquiert pas la faculté de rougir le papier de tournesol, et la potasse caustique enlève aussitôt l'iode, tandis que l'éther se sépare avec une couleur blanche et avec son odeur particulière.

Le soufre y est également soluble et même en toute proportion, si on élève la température ; à peine la solution a-t-elle commencé à se refroidir qu'une partie du soufre s'en sépare sous la forme d'une huile jaune. Etant refroidie entièrement, elle se prend en une masse rayonnée, qui, au bout de quelques jours, se convertit en de grands cristaux qui ne sont autre chose que du soufre.

Le phosphore peut s'y dissoudre en quantité considérable à l'aide de la chaleur ; il s'en dépose en cristaux après le refroidissement.

D'après les propriétés que je viens de décrire, cet éther est une combinaison de sulfure de cyanogène avec du carbure d'hydrogène ; et ce qui appuie cette opinion, c'est qu'en le préparant il se forme constamment de l'acide sulfureux. Ce n'est donc pas aux dépens de l'eau de l'alcool que le potassium du sulfo-cyanure de potassium s'oxide, mais bien aux dépens de l'acide sulfurique.

(*La fin au Cahier prochain.*)

Couleurs *que diverses substances communiquent à la flamme du chalumeau.*

Par M. Buzengeiger.

Je me sers d'une lampe faite exactement sur le modèle indiqué par M. Berzelius, dans son Traité du chalumeau. Il est très-important que l'on puisse voir d'une manière distincte la flamme bleue conique et la vapeur

bleue transparente qui l'enveloppe et la termine ; je produis cette circonstance en coupant obliquement la mèche, la partie la plus élevée étant à droite, et en ouvrant longitudinalement la mèche pour introduire la pointe du chalumeau. Je me sers d'huile ordinaire à quinquet : on doit rejeter, pour les expériences au chalumeau, celle qui a été purifiée par l'acide sulfurique, vu qu'elle en retient toujours un peu, et qu'alors elle détériore la mèche et change la couleur de la vapeur extérieure. On reconnaît bientôt cette huile, parce que l'on est obligé de recouper souvent la mèche, qui se transforme en peu de temps en une matière boueuse, présentant la réaction du soufre. La mèche doit être faite avec du fil de coton écru, parce que le blanchîment se fait souvent avec du chlorure de chaux, qui communique à la vapeur extérieure une teinte jaune-rougeâtre ; ce que l'on doit éviter, puisque la couleur bleue est nécessaire pour le succès des expériences.

Quant à la manière de souffler, on doit acquérir assez d'habileté pour pouvoir maintenir la flamme bleue conique, bien prononcée et de longueur constante, surtout sans que la flamme jaune vienne s'y mêler. On aperçoit alors la vapeur bleue extérieure, à moins que le jour ne soit trop fort : on doit donc faire ces expériences le soir dans une chambre obscure.

Pour faire les expériences, on saisit la pièce d'essai avec la pince de platine ; et, lorsque la flamme est dans un état convenable, on l'introduit de bas en haut dedans la vapeur extérieure, devant la pointe bleue. La forme de la pièce d'essai dépend de circonstances particulières ; elle peut être en morceaux plus ou moins

gros, en forme de coin, en aiguilles ou en petites feuilles.

Souvent il est nécessaire de la pulvériser : alors on la met en pâte dans le creux de la main ; on l'étend sur un charbon ; on lui donne la forme convenable, et enfin on la chauffe jusqu'à ce qu'elle ait pris assez de consistance pour pouvoir être tenue avec la pince de platine.

Voici maintenant le phénomène qui se produit ordinairement. Quand on plonge la pièce d'essai devant le cône bleu dans la vapeur bleue, celle-ci est aussitôt remplacée par une atmosphère jaune-rougeâtre, dont l'étendue et l'intensité dépendent de la nature du corps sonmis à l'essai. Peu à peu cette atmosphère diminue et disparaît ; alors un autre phénomène se produit ; la vapeur bleue baigne l'épreuve sans être altérée et sans être à peine visible, ou bien elle prend une couleur qui varie avec la nature du corps qui se volatilise à cette époque de l'expérience.

On ne connaît jusqu'ici que trois substances qui présentent la couleur rouge ; ce sont la strontiane, la chaux et la lithine. La nuance est celle du carmin foncé.

Le carbonate et le sulfate de strontiane offrent au premier instant une atmosphère faible, et bientôt elle est remplacée par une belle couleur rouge qui est permanente. Le mélange de la baryte fait disparaître la réaction de la strontiane.

Le spath d'Islande et l'aragonite donnent une couleur un peu moins intense que celle produite par la strontiane, aussitôt que l'acide carbonique est chassé. Les calcaires impurs et les dolomies ne colorent pas la flamme en rouge, ou ne la colorent que très-faible-

ment. Le spath fluor donne une couleur rouge intense ; le sulfate de chaux n'en produit qu'une faible ; le phosphate et le borate de chaux ne la font pas naître.

Quand on introduit à peine dans le dard bleu un morceau de forme aciculaire d'une substance qui renferme de la lithine, bientôt après la fusion paraît un trait rouge pourpre d'une grande intensité ; mais la couleur disparaît promptement, et elle ne se montre de nouveau que si on introduit dans la flamme une partie de la pièce d'essai qui n'a pas encore été chauffée. Le pétalite d'Uto, qui contient beaucoup de lithine, ne colore cependant que très-faiblement la flamme en rouge.

La flamme extérieure du chalumeau est colorée en bleu clair par l'arsenic, en bleu un peu plus foncé par l'antimoine, et en beau bleu-de-ciel par le plomb ; avec la galène antimoniale, le bleu est d'abord clair et devient ensuite bleu-de-ciel.

Jusqu'ici, je ne connais que trois substances qui donnent à la flamme une couleur verte ; ce sont l'acide borique, la baryte et l'oxide de cuivre.

L'acide borique naturel ou artificiel donne un beau vert ; le borate de chaux, la datholithe et la botriolithe donnent une couleur verte moins distincte ; le borax produit une forte atmosphère rougeâtre, et ne montre la couleur verte que si on l'arrose préalablement avec de l'acide sulfurique.

J'ai essayé, pour reconnaître la présence de l'acide borique, d'employer le flux indiqué par M. Turner, composé de fluate de chaux et de bi-sulfate de potasse ; mais ces tentatives ne m'ont pas réussi, probablement par défaut d'habitude. Quoi qu'il en soit, tous les miné-

raux que M. Turner a vu colorer la flamme en vert en les mêlant avec son flux, m'ont donné la même réaction en les introduisant avec quelque précaution dans la flamme bleue, sans les mélanger avec aucun réactif.

Tous les minéraux qui contiennent de la baryte colorent la flamme en vert-clair tirant sur le blanc; la réaction est très-prononcée; la couleur ne se montre que quand la matière commence à fondre; mais elle devient de plus en plus belle et dure long-temps.

La plupart des minéraux qui contiennent du cuivre, même en très-petite quantité, donnent à la pointe du dard bleu une belle couleur verte. Les minéraux de plomb qui contiennent un peu de cuivre, produisent une flamme d'un beau bleu, dont l'extrémité est verte.

(*Annales des Mines*, t. v, p. 36.)

Analyse *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 20 *avril* 1829.

M. Liouville adresse un nouveau Mémoire sur la théorie physique des phénomènes électro-dynamiques.

M. Robert écrit de Marseille, à l'occasion d'une lettre du Dr Berlan communiquée à l'Académie, qu'il ne s'est jamais attribué la découverte qu'on réclame, et qu'il savait très-bien qu'on avait dit avant lui que des personnes vaccinées ont quelquefois été sujettes à la petite-vérole.

M. Wauner, D.-M., dépose un paquet cacheté.

M. Cagniart La Tour fait connaître les moyens dont il s'est servi pour faire cristalliser la silice. Ce Mémoire sera l'objet d'un rapport.

M. Robiquet présente un Mémoire intitulé : *Essai analytique des lichens de l'orseille.*

L'Académie, en exécution de son règlement, procède à un scrutin de ballottage entre MM. Becquerel et Pouillet. Le nombre des votans était de 57 ; M. Becquerel obtient 29 suffrages, et M. Pouillet 28.

M. Cordier rend compte de l'examen qu'il a fait, de concert avec M. Beudan, de pierres fines présentées par M. Le Gigand. Il résulte de cet examen que les pierres en question sont des topazes blanches, et non pas des diamans.

M. Desfontaines, au nom d'une commission, rend un compte favorable du travail présenté par M. Cambessède sur la famille des sapindacées.

M. Poisson lit un Mémoire sur les résultats moyens des observations.

M. Magendie, au nom d'une commission, fait un rapport sur un Mémoire de M. Leroy d'Etioles relatif à l'asphyxie.

M. Leroy a constaté que de l'air atmosphérique poussé fortement dans la trachée-artère de certains animaux, tels que lapins, chèvres, moutons, renards, etc., détermine une mort soudaine. D'autres animaux, les chiens, par exemple, chez lesquels le tissu pulmonaire est moins délicat, résistent à cette opération ; mais ils en sont plus ou moins incommodés. Des chèvres, des moutons sont morts sous les yeux des commissaires après une insufflation d'air dans leurs poumons, déterminée sans machine

et à l'aide de la seule bouche de l'expérimentateur. Il paraît que le plus souvent l'air insufflé déchire le tissu délicat du poumon à la partie supérieure. L'insufflation étant recommandée comme un moyen efficace de rappeler les noyés à la vie, il importait extrêmement de savoir si les poumons de l'homme doivent être rangés dans la catégorie de ceux de mouton, de chèvre, etc., ou s'ils sont doués d'une résistance égale à celle des poumons du chien : on conçoit que, dans le premier cas, l'insufflation opérée sans ménagement chez les asphyxiés pourrait devenir un agent mortel. Sur cette question, les expériences directes manquent ; mais des essais faits sur le cadavre montrent que le poumon de l'homme est susceptible de se rompre par l'insufflation ; celui des enfans très-jeunes, au contraire, résiste sous l'action d'une insufflation très-vive.

Séance du lundi 27 avril.

Pièces manuscrites présentées : Trattato sul ochio umano, par le Dr Revelli ; Ordonnance du Roi qui confirme la nomination de M. Olbers comme associé ; Réclamation de M. Le Gigand contre le rapport de M. Cordier ; Lettre de M. Julia Fontenelle contenant deux faits dont il semble résulter, conformément aux expériences citées dans l'analyse de la séance du 20, que le poumon des enfans résiste mieux à l'insufflation que celui des adultes ; une Lettre de M. Domet-Demont sur les pierres lithographiques du Jura.

La commission, chargée de décerner le prix de mathématiques, annonce que la pièce n° 1, sur les perturba-

tions des comètes, doit être couronnée. Cette pièce est de M. de Pontécoulant, officier d'état-major.

M. Fréd. Cuvier rend un compte verbal de l'Atlas du règne animal de M. Guérin.

M. Arago communique des observations magnétiques faites à Kasan par M. Kuppfer, et dont il résulte que l'aiguille aimantée horizontale y a été dérangée par les aurores boréales les mêmes jours qu'à Paris.

Il lit ensuite une lettre qu'il a reçue de M. de Bréauté, sur un tremblement de terre ressenti aux environs de Dieppe, dans la nuit du 1er au 2 avril dernier.

Le même membre, enfin, au nom d'une commission, fait le rapport suivant sur le voyage de la Chevrette.

La séance a été terminée par la lecture du Mémoire de M. Vauquelin sur les carottes, que nous avons déjà publié, et par la lecture d'une addition de M. Cauchy à son Mémoire sur la dilatation et la condensation linéaires des corps solides.

Supplément à l'analyse de la séance du 27 avril.

RAPPORT *fait à l'Académie des Sciences par une commission composée de MM. de Rossel, Mathieu et Arago (Rapporteur), sur les travaux relatifs aux sciences mathématiques qui ont été exécutés pendant le voyage de la Chevrette.*

SON Excellence le Ministre de la Marine écrivit à l'Académie en date du 30 janvier dernier, pour l'inviter à vouloir bien faire examiner les travaux de divers genres exécutés à bord de la corvette du Roi la Che-

vrette pendant la campagne que ce bâtiment venait de terminer sous le commandement de M. Fabré, lieutenant de vaisseau. La commission, que vous aviez chargée de vous rendre compte des collections d'histoire naturelle, a déjà exprimé la vive satisfaction qu'elle avait éprouvée en voyant tout ce dont la science serait redevable au zèle infatigable de M. Reynaud, chirurgien en chef du bâtiment, et aux secours que les officiers s'étaient empressés de lui offrir. Nous aurons donc à vous parler seulement des recherches qui ont eu pour objet le perfectionnement de la géographie, de la science du magnétisme terrestre et de la météorologie. Ces travaux, au reste, nous fourniront une nouvelle occasion de faire ressortir le dévouement et l'habileté dont les jeunes officiers de notre marine ont donné de si brillantes preuves depuis quelques années.

La Chevrette partit de Toulon le 29 mai 1827, et relâcha pour la première fois à Saint-Denis de l'île de Bourbon, après 90 jours de traversée. De Saint-Denis, elle fit voile pour Pondichéry; elle visita ensuite Madras, Calcutta, Rangoun, au Pégu; le 17 janvier 1828, elle était déjà de retour à Pondichéry. Le 22 du même mois, la Chevrette se dirigea sur Ceylan, où elle aborda le 29 janvier, après avoir touché, dans sa route, à Karical. Les travaux dont elle était chargée la retinrent à Trinquemalay 18 jours, et au mouillage de Kaïts jusqu'au 16 mars. Ensuite elle retourna à Pondichéry, et y séjourna depuis le 19 mars jusqu'au 1er avril. Le 2, la corvette mit sous voiles pour l'île de Java; elle y visita successivement Anier et Batavia. Le 2 juillet, elle se retrouvait pour la quatrième fois à Pondichéry. Après

un mois de séjour dans cette rade, la Chevrette partit pour la France. Dans sa traversée, elle ne toucha qu'à False-Bay; enfin elle jeta l'ancre au Hâvre le 11 décembre dernier, après 368 jours de mer et 194 jours de rade.

Pendant cette longue navigation, M. Fabré a fixé chronométriquement la position d'une des îles du Cap-Vert; il s'est assuré que les îles Saint-Georges, Roque-piz et les Sept-Frères n'existent pas dans la place que le Neptune oriental de Daprés leur assigne; il a reconnu la partie nord d'un passage situé dans l'archipel des Maldives, et que les bâtimens allant d'Europe à la côte de Coromandel pourront suivre désormais avec avantage et sécurité; il a fait lever par M. de Blosseville le cours de l'Irrawaddy, depuis Rangoun jusqu'à Danoubiou; il a confié à M. Jeanneret la reconnaissance du bras de la même rivière compris entre Rangoun et la mer, et à M. Paquet celle de la branche qui remonte jusqu'à Pégu, ancienne capitale du royaume. Dans la partie nord de Ceylan, M. de Blosseville a fait, d'après les ordres de son commandant, la reconnaissance de la côte, depuis le cap Palmas jusqu'au fort *Ham-en-hiel*, et le plan détaillé du mouillage de Kaïtz et de ses environs. En allant à Batavia, le même officier a observé un assez grand nombre de points pour avoir à apporter des rectifications importantes, soit aux cartes du détroit de la Sonde, soit à celles de la partie nord de Java. La rade de Batavia a été aussi le théâtre de son zèle infatigable.

La Chevrette était munie d'une collection complète d'instrumens magnétiques propres à faire des observations à terre. Ces instrumens furent éprouvés à Paris,

avant le départ ; on les a essayés aussi depuis le retour. Durant le voyage ils ont été mis en expérience dans tous les points de relâche ; ainsi l'expédition nous aura procuré des mesures de la déclinaison, de l'inclinaison et de l'intensité magnétique, pour Toulon, l'île de Bourbon, Pondichéry, Calcutta, Chandernagor, Rangoun, Danoubiou, Karical, Trinquemalay, Jaffnapatman, Arepo, Changani, Batavia et Simon's Town. Toutes ces observations ont été faites avec le plus grand soin : dans la plupart des stations, les résultats des différentes aiguilles se sont accordés autant qu'un physicien placé dans un observatoire sédentaire aurait pu l'espérer. Les observations de l'aiguille horizontale fixeront plusieurs points des lignes sans déclinaison. Les observations de l'inclinaison ne seront pas moins utiles, car elles serviront à tracer l'équateur magnétique dont la position, dans l'Inde, ne se fonde que sur des mesures anciennes et, en général, assez imparfaites. La discussion de ces précieuses observations confirmera sans doute ce qu'on a déjà découvert sur le mouvement qui transporte graduellement la ligne sans inclinaison, de l'orient à l'occident ; mais peut-être pourront-elles servir, en outre, à décider une question encore incertaine : celle de savoir si le mouvement de cette courbe est ou n'est pas accompagné d'un changement dans sa forme.

L'examen attentif que nous avons fait des observations d'intensité nous a montré que leur discussion sera accompagnée de quelque difficulté : les aiguilles, en effet, ont toutes perdu, pendant le voyage, une partie notable du magnétisme dont elles étaient douées au moment du départ ; mais l'attention qu'on a eue

de les observer à Pondichéry dans diverses relâches ; les observations de Paris de 1827, comparées à celles du commencement de 1829, permettront, nous l'espérons du moins, de déterminer la loi de cette perte et d'obtenir des résultats comparables.

Vos commissaires croient ne pas devoir passer à un autre article du rapport, sans consigner ici les noms des observateurs qui ont étudié les phénomènes magnétiques. Nous dirons, en conséquence, que les observations de Paris de 1827 et de 1829 sont de M. de Blosseville ; que les observations faites à Toulon, avant le départ de l'expédition, appartiennent au commandant et au jeune lieutenant de vaisseau que nous venons de nommer ; que les mesures d'inclinaison de Pondichéry, à la première relâche ; que la déclinaison, l'inclinaison et l'intensité à Rangoun, sont de MM. Fabré et Jeanneret ; que partout ailleurs les recherches relatives au magnétisme terrestre ont été exclusivement confiées à M. de Blosseville. Dans ce travail, extrêmement pénible et délicat, ce jeune officier avait été souvent secondé par un matelot (M. Baslé), qui a péri à Batavia, victime de son zèle.

Les observations météorologiques faites à bord de *la Chevrette* formeront une des plus intéressantes acquisitions dont la physique se soit enrichie depuis longtemps. Ces observations sont consignées avec le plus grand ordre dans quatre registres ; les instrumens employés avaient été comparés à des étalons exacts avant le départ de l'expédition ; on les a aussi vérifiés depuis son retour ; on a toujours évité, autant que possible, les erreurs qui auraient pu dépendre du rayonnement du bâtiment : ce travail, en un mot, ne laissera rien à désirer du

côté de l'exactitude. Pour faire juger de son étendue, il nous suffira de dire, par exemple, que la température de l'atmosphère et celle de l'Océan ont été enregistrées d'heure en heure, tant de nuit que de jour, pendant toute la durée du voyage. Le baromètre a été observé régulièrement durant treize mois ; ordinairement douze ou quinze fois par jour ; dans d'autres circonstances de demi-heure en demi-heure, et même de dix minutes en dix minutes. Cette multitude d'observations nous éclairera sur la hauteur moyenne du baromètre au niveau de la mer et sur la valeur qu'atteint la période diurne loin des côtes, c'est-à-dire dans des circonstances où la température de l'atmosphère varie très-peu toutes les vingt-quatre heures. On aura aussi maintenant le moyen de rechercher si la remarque faite par Flinders à la Nouvelle-Hollande, concernant les influences dissemblables que les vents de terre et les vents de mer exercent sur la pression atmosphérique, est également applicable à l'Océan indien. Quelques séries d'observations comparatives faites en mer, à l'aide de thermomètres dont les boules étaient blanches et noires, auront d'autant plus d'intérêt que les capitaines Parry et Franklin se sont livrés vers les pôles à des recherches analogues, et qu'on a cru pouvoir en déduire que les rayons solaires produisent d'autant moins d'effet qu'on est plus près de l'équateur. Les physiciens apprendront aussi avec satisfaction que nos navigateurs ont déterminé la température de la mer à de grandes profondeurs, en se servant de thermométrographes bien construits. Les expériences de ce genre ont toujours excité la curiosité parce qu'elles donnent lieu de rechercher comment, sous les tropi-

ques, sont entretenues ces couches inférieures dont la température paraît être beaucoup au-dessous de celle que la surface de la mer peut acquérir par voie de rayonnement; mais elles doivent d'autant plus stimuler aujourd'hui le zèle des marins, qu'il semble résulter de quelques expériences récentes que l'eau salée n'a pas, comme l'eau douce, un *maximum* de densité antérieur au degré de sa congélation, et qu'on était jusqu'ici parti de cette hypothèse dans presque toutes les dissertations que la diminution de température des eaux de l'Océan avait fait naître.

Le grand travail dont nous venons de présenter l'analyse a été fait par M. de Blosseville et par les deux chefs de timonnerie de *la Chevrette*, MM. le Gay et Vidal, que ce jeune officier avait exercés à la pratique des observations et dont le zèle ne s'est pas démenti un instant. Ajoutons que M. de Blosseville s'était procuré lui-même et à ses frais une partie des instrumens qu'il a employés.

Au nombre des travaux détachés que nous avons trouvés dans les registres de l'expédition, nous citerons des observations de marées, la détermination de la hauteur et de la température de quelques sources thermales de Ceylan, et enfin un travail physiologique auquel M. Reynaud, chirurgien-major de l'expédition, et M. de Blosseville ont également concouru, sur la température de l'homme et de différentes espèces d'animaux. En choisissant dans l'équipage de la corvette un bon nombre de matelots, d'âges, de constitutions et de pays différens, ces jeunes observateurs ont pu mesurer les modifications que les divers climats apportent dans la

température du sang, et ajouter quelques résultats intéressans à ceux que M. John Davy a déjà publiés sur cet objet.

Nous nous sommes bornés, pour ainsi dire, à présenter à l'Académie, l'*inventaire* des observations de diverse nature dont le voyage de *la Chevrette* aura enrichi la science; ce n'est pas que nous ayons toujours résisté au désir d'en tirer nous-mêmes quelques conséquences; mais la difficulté de ces déductions est trop peu de chose quand on la compare à celle dont des observations aussi nombreuses ont dû être accompagnées sous la chaleur brûlante des tropiques, pour que nous n'ayons pas regardé comme un devoir, même au risque de vous offrir un rapport dépourvu d'intérêt, de laisser entièrement aux auteurs du travail le plaisir de publier les premiers les résultats auxquels il conduit. Vos commissaires, au reste, auront atteint le but vers lequel ils tendaient, s'ils vous ont convaincus que l'expédition de *la Chevrette*, quoiqu'elle n'eût pas un but scientifique, occupera un rang distingué parmi celles dont les sciences auront tiré le plus de fruits; nous proposerons, dans ce cas, à l'Académie, de témoigner toute sa reconnaissance aux officiers pleins d'instruction et de zèle dont nous avons eu l'occasion de citer les noms, et d'écrire à S. E. le Ministre de la marine pour lui exprimer combien il serait désirable que des travaux aussi complets et aussi utiles fussent promptement publiés. Nous pensons aussi qu'on pourrait émettre le vœu que la rédaction de chaque partie de l'ouvrage se trouvât, autant que possible, confiée à celui des collaborateurs qui en a réuni les matériaux pendant la campagne : quoi-

que les registres soient parfaitement bien tenus, vos commissaires ont eu plusieurs occasions de reconnaître, en se livrant à l'examen dont l'Académie les avait chargés, qu'il y manque inévitablement de petits détails auxquels les souvenirs seuls de l'observateur peuvent suppléer, et qu'on regretterait cependant un jour de ne pas trouver dans l'ouvrage imprimé.

Sur *la composition des hydrogènes phosphorés.*

Par M. Buff.

Les analyses qu'ont faites MM. Dumas et Rose des deux composés de l'hydrogène avec le phosphore n'étant pas d'accord, M. Gay-Lussac m'a invité à répéter les expériences de M. Dumas dans son laboratoire.

1. *Hydrogène proto-phosphoré.*

Le gaz qu'on a soumis aux expériences qui suivent, a été préparé avec l'acide phosphoreux. Il ne s'enflammait pas dans l'air, et il se dissolvait dans le sulfate de cuivre sans laisser le moindre résidu.

Décomposé dans des cloches courbées, par l'antimoine et le zinc, il a donné constamment, pour 100 parties, 150 d'hydrogène. Le potassium présente sensiblement le même résultat, si l'on emploie un excès de gaz hydrogène phosphoré. Chauffé de la même manière avec du chlorure de mercure bien sec, on a obtenu, pour 100 p. du gaz, 300 p. de gaz acide hydrochlorique entièrement soluble dans l'eau.

Le gaz hydrogène proto-phosphoré, chauffé avec un grand excès d'oxigène pur, s'enflamme facilement et brûle avec une lumière extrêmement vive et presque

insupportable ; de sorte qu'on peut conclure que tout le phosphore se transforme en acide phosphorique ; au reste, les résidus de plusieurs expériences qu'on a recueillis n'ont pas décoloré le manganésiate rouge de potasse.

On a brûlé peu à peu 25,25 mesures d'hydrogène phosphoré avec 190 mesures d'oxigène ; le gaz résidu était de 139,5 mesures.

Dans une autre expérience, on a décomposé 27 mesures d'hydrogène phosphoré par 160,75 mesures d'oxigène. Il est resté 107,75 d'oxigène.

Ces expériences indiquent évidemment que 100 vol. de gaz hydrogène proto-phosphoré, pour être décomposés complètement, ont besoin de 200 vol. d'oxigène.

Tout ce qui vient d'être exposé prouve donc que l'hydrogène phosphoré non inflammable renferme une fois et demie son volume d'hydrogène et la moitié de son volume de vapeur de phosphore ; résultat qui s'accorde avec celui de M. Dumas.

2. *Hydrogène perphosphoré.*

Le gaz qu'on a examiné provenait de la décomposition du phosphure de chaux par l'eau.

Il se dissout très-aisément dans le sulfate de cuivre, mais 100 parties ont laissé constamment de 13,5 à 14,5 de gaz insoluble. En le chauffant dans une cloche graduée, il laisse déposer du phosphore sans changer cependant de volume ; mais il cesse de brûler dans l'air, quoiqu'il conserve la propriété de se dissoudre dans le sulfate de cuivre.

Il se décompose très-facilement, même à la température ordinaire de l'air, et quelquefois à l'instant même qu'il a pris naissance, de sorte qu'on n'est jamais sûr de l'avoir pur.

Chauffé dans une cloche courbée avec du cuivre métallique, il augmente de la moitié de son volume, comme le gaz précédent.

Ce gaz, mêlé avec trois fois son volume d'acide carbonique, brûle parfaitement bien dans l'oxigène et dans l'air, et sans laisser la moindre trace de phosphore.

Dans l'oxigène en grand excès, il brûle avec une lumière vive et brillante, presque comme le phosphore; mais, dans l'air, la lumière est beaucoup moins brillante, et elle finit par devenir pâle et bleuâtre. Dans ce dernier cas, il se forme probablement un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphatique; mais avec l'oxigène en très-grand excès, on a de l'acide phosphorique pur.

On a décomposé à plusieurs reprises des quantités déterminées de gaz hydrogène perphosphoré dans l'oxigène de la manière indiquée; mais les résultats de ces diverses expériences sont fort peu d'accord les uns avec les autres.

100 vol. d'hydrogène phosphoré pur se sont combinés avec	204 d'oxigène.
100	270
100	226
100	240
100	230
100	232

Toutefois ces expériences démontrent évidemment que le gaz hydrogène perphosphoré renferme plus de phosphore que le précédent.

La seconde seule tend à confirmer que 2 proportions d'hydrogène sont combinées avec une proportion de phosphore.

On a essayé différentes autres manières de déterminer plus exactement la composition de ce corps, mais elles ont toutes échoué, à cause de l'extrême facilité avec laquelle il se décompose.

Les gaz hydrogènes phosphorés se dissolvent dans l'acide sulfurique, comme M. Dumas l'a indiqué. La dissolution de gaz hydrogène perphosphoré, d'abord claire, ne tarde pas à se troubler et laisse déposer du phosphore.

Si l'on introduit de l'ammoniaque caustique dans la dissolution de ces gaz, il s'en dégage le même volume qu'on avait employé de gaz. Cependant, en abandonnant à elle-même cette dissolution, il s'en dépose de plus en plus du phosphore ; l'ammoniaque n'en dégage plus de gaz, et on remarque l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

De l'hydrogène perphosphoré, qu'on avait laissé pendant six semaines dans une cloche sur le mercure, ne s'est plus enflammé au contact de l'air ; pourtant il a conservé son odeur particulière, et le sulfate de cuivre en a dissous 47,2 part. pour cent. En brûlant 13,125 vol. de ce gaz avec 81,5 vol. d'oxigène, on a obtenu un résidu de 66,7. Si l'on admet que le gaz, non soluble dans le sulfate de cuivre, est de l'hydrogène pur, ce qui est fort vraisemblable, à cause de son long séjour sur le mercure, on trouvera, d'après cette expérience, que 100 part. de ce gaz sont brûlées par 200 part. d'oxigène.

En faisant passer un courant de gaz hydrogène phosphoré dans une solution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité noir, et la dissolution devient plus acide qu'elle n'était. Débarrassée de cuivre par l'hydrogène sulfuré, et mêlée avec du chlorure de barium en excès, puis filtrée, l'ammoniaque n'y a pas produit de précipité ; ce qui prouve qu'elle ne contenait pas d'acide phosphorique.

Le précipité noir a été dissous dans l'eau régale, et la dissolution, après avoir été précipitée par du chlorure de barium, a été évaporée à siccité. Le résidu, dissous dans l'eau, a été traité par l'hydrogène sulfuré pour en séparer le cuivre. L'ammoniaque, versée dans la dissolution, a produit un précipité abondant de phosphate de baryte. Néanmoins, le précipité noir paraissant s'altérer facilement, on n'a pas cru devoir en faire une analyse rigoureuse.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	761,80	+17,5	68	762,00	+18,7	58	762,25	+19,5	55	763,38	+16 2	60	+19,5	+11,2	Eclaircies.	N.
2	763,78	+18,0	67	763,75	+18,8	60	763,26	+19,8	52	763,67	+15,8	63	+19 8	+12,9	Couvert.	N.
3	762,40	+21,0	65	762,05	+22,7	62	760,96	+25,7	59	760,82	+18,7	63	+25,7	+11,0	Très-nuageux.	N. O.
4	758,64	+18,8	74	758,84	+18,5	74	758,40	+19,0	72	757,60	+15,8	75	+20,5	+14,5	Couvert.	N. O.
5	754,82	+17 5	78	755,09	+19,5	53	755,34	+19,0	47	757,84	+17,0	54	+19.5	+10,2	Nuageux.	O. N. O.
6	759,93	+13,0	58	759,80	+14,6	45	759,07	+15,5	42	760,00	+10,0	64	+15,5	+ 7,5	Très-nuageux.	N. très-fort.
7	761,22	+12,2	65	761,96	+15,0	62	762,25	+15,5	55	764,07	+10,0	68	+15,2	+ 5,0	Très-nuageux.	N. E. fort.
8	764,75	+12,5	66	764,12	+16,3	53	763,08	+17,5	51	763,18	+11,0	78	+17,5	+ 5,8	Très-nuageux.	N.
9	762,42	+13,0	65	762.18	+14,2	54	761,68	+13,2	58	762,12	+11,5	62	+14,2	+ 8,4	Couvert.	N fort
10	761,87	+ 9,1	80	761,54	+13,0	75	760,60	+18,5	65	762,00	+12 0	85	+18,5	+ 7,5	Gouttes de pluie.	E.
11	763,60	+15,2	79	763 26	+18,2	66	762,28	+19,7	54	762,97	+15,7	59	+20,2	+11,2	Couvert.	N. E.
12	764,10	+16,5	75	763,40	+20,1	60	763,08	+22,0	45	763,58	+17,5	52	+22,0	+11,0	Nuageux.	N. N. E.
13	763,84	+21,2	63	763,24	+23,2	44	762,54	+24,2	40	762,55	+17,5		+24,2	+14,7	Nuageux.	N. E
14	762,24	+23,3	54	761.30	+26,5	55	760,80	+24,3	54	760,10	+16,9	62	+26,5	+13,8	Nuageux, vapeurs.	E. N. E.
15	759,50	+26,2	51	758,70	+29,0	40	757,-4	+25,7	42	757,04	+19,0	56	+29.0	+17,2	Nuageux.	E. S. E.
16	752,76	+26,5	52	751,64	+29,5	46	751,08	+24,5	54	753,40	+13,8	81	+29,5	+10,5	Nuageux.	S
17	755,09	+18,6	62	754,02	+19,7	55	753,36	+18,7	67	752,30	+12,2	80	+19,7	+11,0	Quelques éclaircies.	S. O.
18	753,07	+14,3	70	753,80	+14.0	70	754,87	+16,6	61	757,00	+11,8	80	+16,6	+ 9,8	Nuageux.	N O.
19	758,75	+19,7	59	758,24	+22,0	52	757,48	+21,1	50	756,10	+13,9	68	+22,0	+12,5	Très-nuageux.	S. O.
20	753,30	+20,5	60	752,42	+21,6	52	751,50	+22,9	51	751,97	+18,0	79	+22,9	+13,0	Quelq. pet. nuages.	S. E. fort.
21	752,00	+23,7	70	751,90	+24 5	65	751,68	+25,6	63	752,46	+18,9	80	+25,6	+16,2	Gouttes de pluie.	S.
22	752,40	+19,5	80	750,96	+25,1	64	750,26	+26,7	60	752,30	+18,2	86	+26,8	+16,8	Nuageux.	E.
23	754,50	+24,1	63	754,92	+25,0	64	754,50	+25,5	64	754,52	+19,0	80	+25,5	+16,2	Couvert	O
24	758,22	+21,6	69	758,46	+23,5	60	757,84	+23,8	52	758,18	+20,0	73	+23,5	+12,8	Très-nuageux.	O.
25	756,20	+26,2	62	755,40	+23,0	69	754,80	+23,0	68	754,60	+19,2	70	+26,0	+17,2	Pluie, tonnerre.	S.
26	755,95	+20,0	75	755,04	+23,5	60	755,08	+24,0	53	753,97	+18,0	70	+24,0	+15,8	Quelques éclaircies.	O.
27	747,48	+25,2	58	745,14	+26,0	61	743,78	+23,2	73	743,32	+17,0	78	+26,0	+16,5	Couvert.	S. E.
28	742,22	+17,0	75	742,30	+16,8	75	741,44	+21,3	78	742,60	+15,5	85	+21,3	+14,3	Pluie par intervalles.	S S. E. fort.
29	746,10	+19,2	72	746,87	+21,0	68	747,73	+19,2	69	751,35	+14,5	66	+21,0	+12,2	Couvert.	O. fort.
30	751,77	+21,0	66	751,70	+18,8	75	751,28	+19,8	76	751,93	+16,5	84	+19,8	+13,3	Pluie.	S.
1	761,16	+15 3	69	761,13	+17,1	60	760,69	+18,3	56	761,47	+13,8	67	+18,6	+ 9,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	758,62	+20,2	63	758,00	+22,4	54	757,47	+22,0	52	757,70	+15,6	69	+23,3	+12,5	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 5,280
3	751,68	+21,7	69	751,33	+22,7	66	750,84	+23,2	65	751,52	+17,7	77	+24,0	+15,1	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 5,100
	757,16	+19,1	67	756,82	+20,7	60	756,33	+21,2	57	756,90	+19,0	71	+21,9	+12 3	Moyennes du mois,	+ 17,1.

Suite *du Mémoire sur les produits obtenus par l'action du chlore sur quelques sels.*

Par Mr Just. Liebig.

Cyanite d'argent et chlore.

En faisant passer du chlore à travers du cyanite d'argent suspendu dans l'eau, on voit se dégager aussitôt de l'acide carbonique ; il se forme du chlorure d'argent, et le liquide contient de l'ammoniaque. D'après la théorie, on aurait dû obtenir l'acide cyanique découvert par M. Sérullas.

Si l'on fait passer du chlore sec sur du cyanite d'argent également sec et exposé à la chaleur, ce dernier est détruit complètement ; il distille une liqueur limpide qui fume à l'air, et qui devient blanche et solide. En introduisant de l'eau dans cette liqueur, il se produit une légère effervescence, et il reste une substance blanche floconneuse, qui, même dans l'eau chaude, ne se dissout qu'avec peine ; elle ne contient pas d'ammoniaque, de même que la liqueur dans laquelle elle s'est formée ; par conséquent le produit distillé ne paraît pas renfermer d'acide cyaneux.

Quand on traite de la même manière le cyanite d'argent, qui n'est pas complètement sec, par du chlore qui a traversé l'eau, la décomposition s'opère plus vite et plus aisément ; en chauffant, il se développe violemment beaucoup de vapeurs blanches qui se condensent dans l'intérieur du tube de verre ou dans le ballon, en

flocons ou en une croûte blanche. Pendant cette décomposition il ne se présente pas la moindre trace de liquide fumant. Après avoir dissous la substance blanche dans l'eau, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des cristaux blancs et brillans. Quelquefois aussi il se dépose des flocons blancs qui troublent la transparence des cristaux et les rendent opaques; mais on les a parfaitement purs par une seconde cristallisation. Ces cristaux ressemblent entièrement à l'acide cyanique découvert par M. Sérullas; ils se dissolvent aussi difficilement dans l'eau; la dissolution produit avec le nitrate d'argent un précipité blanc soluble dans l'acide nitrique. Fondus avec du potassium, on obtient une masse saline qui, traitée par les acides, développe, si la quantité de potassium employée est petite, de l'acide carbonique et l'odeur de l'acide cyaneux; mais, quand on emploie beaucoup de potassium, on a une liqueur très-alcaline qui précipite en bleu les solutions acides des sels de peroxide de fer. D'ailleurs j'ai eu occasion de faire des expériences comparatives avec une portion d'acide cyanique préparé par M. Sérullas lui-même, que j'avais reçu de M. Gay-Lussac, de sorte qu'il ne me reste aucun doute sur la nature de cet acide obtenu du cyanite.

Dans une de ces expériences, en décomposant le cyanite d'argent par le chlore, je n'obtins pas l'acide cyanique, mais un corps blanc floconneux qui est plus soluble dans l'eau, et dont la dissolution a une saveur faible et astringente, et jouit de la propriété d'être précipitée en flocons visqueux par l'ammoniaque. On ne trouve dans ce corps ni acide carbonique ni ammoniaque.

J'ai obtenu, comme je viens de l'indiquer plus haut, une substance tout-à-fait semblable en traitant par l'acide nitrique le corps jaune résultant de la décomposition du sulfocyanure de potassium par le chlore. Dans le cas où il y aurait, comme M. Sérullas le présume, une combinaison de 2 de cyanogène avec 3 de chlore (l'oxide correspondant existe), il pourrait bien se faire que le corps blanc dont je parle ne fût autre chose que cette combinaison elle-même ou du moins qu'il en contînt.

La formation de l'acide cyanique aux dépens de l'acide cyaneux de la manière que j'ai indiquée, démontre et la justesse de la composition de ces deux corps, et l'exactitude des analyses qu'en ont faites MM. Sérullas et Woehler.

Le cyanite de potasse fondu, décomposé par le chlore, offre des produits analogues, quoiqu'en moindre quantité; mais toujours le corps blanc mentionné se forme en même temps.

Fulminate d'argent et chlore.

Si l'on fait passer du chlore à travers du fulminate d'argent mêlé avec de l'eau et en bouillie épaisse, la masse entière devient jaune; une grande quantité de chlore est absorbée, et la décomposition étant achevée, on remarque à la surface du mélange une grande quantité d'un corps jaune huileux, qui, agité avec une grande quantité d'eau, gagne le fond du vase. Cette substance est douée d'une odeur pénétrante, insupportable, qui rappelle celle du chlorure de cyanogène solide, et qui affecte douloureusement les yeux; la saveur en est pénétrante, âpre, brûlante, et va presque jusqu'à paralyser

la langue. En introduisant toute la masse avec le chlorure d'argent dans une cornue, et en distillant, on obtient, bien avant l'ébullition de l'eau, un corps huileux et incolore qui possède la même odeur pénétrante; en même temps il se dégage des bulles de gaz. L'huile jaune, conservée sous l'eau, se décompose aussi en développant du gaz; elle est insoluble dans les dissolutions alcalines, mais elle se dissout très-bien dans l'esprit-de-vin: si l'on mêle de la potasse à cette solution alcoolique, et qu'on y verse une solution d'oxide de fer et un peu d'acide, elle se colore en vert.

Ces propriétés prouvent que c'est le même corps que M. Sérullas a obtenu en exposant le chlore avec le cyanure d'argent à la lumière du soleil. Je n'ose rien avancer sur sa composition, parce que son action sur les organes de la respiration m'a empêché de poursuivre mes recherches.

La manière dont le fulminate d'argent se comporte avec le chlore, ne répand pas plus de lumière que toutes les expériences antérieures sur la manière dont les parties constituantes de l'acide fulminique sont réunies. On pourrait présumer qu'il est un sel double de cyanate d'argent et de cyanure d'argent, ou de ce dernier et de peroxide d'argent; mais cela ne paraît pas vraisemblable si l'on a égard à la manière de préparer le fulminate d'argent. On peut d'ailleurs objecter contre la première supposition, que le cyanure d'argent ne se dissout pas dans le cyanate de potasse, et c'est ce qui devait arriver d'après l'analogie des fulminates d'argent et d'alcalis. Je me suis convaincu, par des expériences particulières, que pendant la décomposition du fulminate d'argent il ne se sépare pas d'oxi-

gène, et il ne se forme ni acide chlorique, ni acide cyanique. Il faut par conséquent que l'oxigène de l'oxide d'argent soit entré dans la composition de l'huile jaune; car on ne peut pas supposer la formation du peroxide d'hydrogène, puisque, dans ce cas, en chauffant, on devrait avoir de l'oxigène dont pourtant on ne remarque pas une trace.

Il ne me paraît exister qu'un seul cas qui aurait pu expliquer les diverses propriétés du cyanite d'argent et du fulminate d'argent; c'est la supposition d'une combinaison de l'acide cyanique avec un protoxide d'argent. On ne connaît pas encore, à la vérité, un degré d'oxidation plus bas que l'oxide d'argent; mais, puisqu'il existe des chlorures et des cyanures plus bas que le chlorure et le cyanure d'argent ordinaire, cela indique, de même que les expériences de Prout et de Faraday, qu'il est possible qu'on trouve un jour le protoxide correspondant.

J'ai annoncé, dans le temps, qu'en faisant passer dans du fulminate d'argent délayé dans l'eau de l'hydrogène sulfuré en moindre quantité qu'il n'en faut pour une décomposition complète, on remarque une odeur fort pénétrante qu'on ne peut pas méconnaître pour celle de l'acide cyaneux, et qu'il se forme des nuages blancs si l'on approche de l'ammoniaque; si l'on considère en même temps la force réductive de l'esprit-de-vin, l'opinion que j'ai énoncée ne paraîtra pas tout-à-fait invraisemblable; mais quelques expériences que j'ai faites à cette occasion prouvent trop clairement que ce n'est pas dans l'oxide, mais dans une réunion particulière des principes

constituans de l'acide que se trouve la cause de la fulmination.

En versant sur du fulminate d'argent du sulfure de potassium ou d'ammoniaque qu'on prépare avec le sulfure de baryum par précipitation avec du carbonate de potasse ou d'ammoniaque, la séparation de l'argent s'opère si complètement, que le liquide n'est troublé ni par l'acide hydrochlorique, ni noirci par les sels d'argent. Les fulminates de potasse sont parfaitement neutres, et offrent exactement la saveur du cyanite de potasse (Woehler) ou de l'urée artificielle; mais on ne peut pas les évaporer sans les décomposer. En mêlant ces fulminates avec du nitrate d'argent, qui peut retenir de l'acide libre, on a un précipité blanc qui est du fulminate d'argent rétabli. Lorsque la liquenr a retenu du sulfure de potassium libre, le précipité est grisâtre ou noir; mais si on le chauffe alors avec de la potasse, et qu'on verse le liquide alcalin dans une solution acide d'argent, le fulminate d'argent qui se précipite est blanc.

Jusqu'à présent, je n'ai pas retiré d'urée du fulminate d'ammoniaque.

Acide urique et chlore.

Pour préparer un acide urique pur, je me suis servi des excrétions de serpens. Si l'on chauffe de l'acide urique bien sec dans du chlore sec, on obtient une quantité énorme d'acide cyanique et d'acide hydrochlorique; l'acide urique disparaît en laissant un léger résidu charboneux.

A la température ordinaire, il ne se change pas dans le chlore humide; mais, étant humecté avec de l'eau, il

se boursouffle et dégage de l'acide carbonique et de l'acide cyaneux ; la dissolution renferme de l'acide hydrochlorique, de l'ammoniaque et beaucoup d'acide oxalique.

On a remarqué depuis long-temps de l'acide oxalique parmi les produits de cette décomposition ; si cet acide s'était produit dans cette circonstance, ce dont je doute, ce serait le seul cas où il prendrait naissance par l'effet du chlore. La présomption que l'acide urique est une combinaison d'acide oxalique avec un autre corps organique, comme l'acide cyanique et l'ammoniaque, ne peut plus paraître singulière depuis la découverte de l'urée artificielle ; au moins j'ai fait quelques expériences sous ce point de vue, lesquelles, quoique je n'aie pas réussi à obtenir de l'acide urique, suffisent pour démontrer que les acides organiques peuvent former entre eux des combinaisons qui sont bien propres à appuyer une opinion semblable.

Si l'on broie ensemble de l'acide oxalique cristallisé et du cyanite de potasse sec, on observe d'abord l'odeur forte de l'acide hydrocyanique, mais qui cède bientôt à l'odeur pénétrante de l'acide cyaneux ; il se développe en même temps beaucoup d'acide carbonique. En versant peu à peu de l'eau sur ce mélange, on ne parvient pas à le dissoudre entièrement, comme pourtant on devait le présumer ; mais il reste une grande quantité d'un corps blanc et floconneux qui est insoluble même dans l'eau bouillante. Séché, il se présente en poudre et n'est pas décomposé par les acides ; la chaleur le décompose en dégageant une odeur très-pénétrante. Ce corps blanc se dissout sans peine dans l'ammoniaque et dans la potasse. En le dissolvant dans la potasse, je n'ai pas re-

marqué de dégagement d'ammoniaque. Quand on introduit de l'acide acétique dans la dissolution, il s'en sépare au bout de quelques jours des cristaux d'acide cyanique ou du cyanate acide de potasse. En évaporant la dissolution seule, on obtient des aiguilles quadrilatères et plattes, qui se comportent comme du cyanate de potasse ; on peut, à l'aide de sels de chaux, démontrer la présence de l'acide oxalique dans les eaux-mères. Fondu avec du potassium, le même corps blanc donne une masse saline qui précipite en bleu les sels acides de peroxide de fer. Le cyanite de potasse en dissolution dans l'eau est décomposé sans le moindre résidu par une dissolution d'acide oxalique.

La nature de ce corps singulier est, en quelque sorte, analogue à celle de l'oxide cystique. Il ne serait pas sans intérêt de faire quelques expériences comparatives avec l'oxide cystique ; mais je n'en possède aucun échantillon.

Le cyanite de potasse pulvérisé, mêlé avec de l'acide acétique concentré se boursouffle vivement pendant la décomposition ; au bout de quelque temps le mélange se prend en une bouillie épaisse : si on y verse alors beaucoup d'eau, il se forme un résidu blanc, mais qui se dissout complètement à l'aide de la chaleur. En évaporant le liquide qui, d'après la théorie, ne devrait contenir que de l'acétate de potasse et de l'acétate d'ammoniaque, il se dépose une foule de cristaux de cyanate de potasse (Sérullas). Ce procédé me paraît propre à la préparation d'autres cyanates : on pourrait précipiter le cyanate de potasse par le nitrate d'argent, puis décom-

poser le cyanate d'argent par l'acide hydrochlorique, et par évaporation faire cristalliser l'acide cyanique.

Pendant la décomposition du cyanite de potasse par l'acide acétique, je n'ai point senti l'odeur de l'acide hydrocyanique. Quand on traite le cyanite de potasse avec de l'acide nitrique fumant, il se forme aussi de l'acide cyanique, quoiqu'en petite quantité.

Acide purpurique et chlore.

La production même de cet acide est un objet qui mériterait une attention plus grande que celle que je puis lui donner (1); car la manière de se décomposer de l'acide urique s'éloigne beaucoup des phénomènes qu'on observe ordinairement en décomposant d'autres corps organiques par l'acide nitrique dilué : il se produit une vive effervescence provenant du dégagement de l'acide carbonique; mais, à température basse, on voit à peine se former de l'oxide d'azote ou de l'acide nitreux. Lorsque l'effervescence a cessé, l'acide purpurique ne s'est pas encore formé; car, en ajoutant de l'ammo-

---

(1) Lorsque les expériences que je viens de faire connaître furent terminées, je voulus répéter toutes les recherches antérieures faites sur l'acide urique; mais je renonçai à ce travail dès que j'appris que M. Woehler était occupé de recherches semblables. Je me contente d'observer qu'il a reconnu que l'acide pyrourique est identique avec l'acide cyanique; résultat que je puis constater, parce qu'il me serait facile de faire voir que je l'avais obtenu avant de recevoir cette nouvelle, et par un procédé qui sans doute sera bien différent du sien.

niaque, le liquide ne rougit pas; mais, après qu'on l'a fait bouillir quelques minutes, l'ammoniaque produit une couleur rouge de pourpre, et par l'évaporation on obtient le purpurate d'ammoniaque si remarquable par la beauté de sa couleur. D'après sa composition, on peut considérer l'acide urique comme une combinaison de l'acide cyaneux avec de l'hydrogène, et l'acide purpurique comme une combinaison de l'acide cyanique avec de l'hydrogène; jamais cependant je n'ai pu obtenir de l'acide cyanique en traitant l'acide purpurique par le chlore, quoique celui-ci le décompose facilement.

Les acides tartrique, acétique, benzoïque en dissolution, sont à peine attaqués par le chlore. L'acide acétique seul paraît avoir subi un changement. En chauffant l'acide acétique concentré et en y faisant passer pendant quelques heures de suite un courant de chlore, il s'est dégagé une odeur insupportable qui attaquait violemment les yeux. J'ai essayé de préparer ce corps volatil par voie de distillation, mais je n'ai rien obtenu que de l'acide acétique, qui, en raison d'un peu de chlore avec lequel il était mêlé, avait la propriété de blanchir les couleurs organiques.

Si les analyses qu'on a faites des acides acétique et succinique sont exactes, l'acide acétique doit se convertir, par l'action du chlore, en acide succinique; aussi ai-je été surpris de voir que l'acide acétique, à travers lequel on avait fait passer du chlore, après avoir été saturé par de l'ammoniaque, colora en rouge-brunâtre foncé le perchlorure de fer; mais je trouvai que c'est une propriété que possèdent tous les acétates : elle se retrouve de même dans l'acide sulfureux et dans les

sulfites solubles. Ces derniers corps convertissent le peroxide de fer en protoxide ; mais on n'y remarque pas la formation de l'acide hyposulfurique.

L'acétate d'argent anhydre se décompose instantanément par le contact du chlore et en produisant de la chaleur. Tous les produits qui se forment sont gazeux. Le tartrate, le formiate et le citrate d'argent se comportent de la même manière.

Le sucre, la gomme et l'amidon ne sont décomposés qu'avec difficulté par le chlore. J'ai fait passer pendant huit heures, dans des solutions étendues et concentrées de ces corps, un courant continuel de chlore ; mais, à peine $\frac{1}{20}$ s'en était décomposé après ce temps : je n'ai pas remarqué d'autres produits que de l'acide carbonique et de l'acide hydrochlorique.

Le sucre et l'amidon desséchés sont changés à peine à l'aide de la chaleur par le chlore sec ; l'amidon prend une couleur jaune, et le sucre donne une odeur particulière d'éther. Je n'ai pu voir d'autres marques de décomposition.

Le cyanure d'argent, en présence de l'eau, se décompose en développant du cyanogène et en formant du chlorure d'argent ; ce n'est que lorsque tout le cyanure d'argent est décomposé qu'on observe la formation du chlorure de cyanogène.

L'action du chlore sur le cyanure de mercure est connue par les expériences de M. Sérullas.

Si l'on mêle une solution de chlorite de chaux avec du cyanure de mercure, le liquide reste clair pendant quelques minutes ; mais bientôt il se forme, au milieu du liquide, des nuages blancs qui augmentent rapide-

ment ; le liquide mousse vivement ; il s'en échappe de l'azote, de l'acide carbonique, et aussi du cyanogène si le chlorite contenait du chlore libre. Le précipité blanc n'est que du carbonate de chaux.

Le bleu de Prusse parfaitement pur, chauffé avec une solution de chlorite de chaux, se décompose rapidement ; il y a une vive effervescence, et il se dégage du cyanogène ou de l'acide cyanique ; le liquide devient brun-rougeâtre, et précipite en bleu très-foncé les sels de peroxide de fer. Par l'évaporation, on a des cristaux de chlorate de potasse et le sel double du percyanure de fer avec le cyanure de calcium. La présence du chlorate de potasse prouve que le bleu de Prusse, même le plus pur, renferme encore une certaine quantité de potasse.

Défense *de la théorie de Volta, relative à la production de l'électricité par le simple contact, contre les objections de M. le professeur A. de La Rive.*

Par le professeur Pfaff de Kiel.

Dans une lettre à M. Gay-Lussac, du 15 juillet 1829.

Vous avez publié, Monsieur, dans le Cahier de novembre 1828 de votre excellent Recueil, l'extrait d'un Mémoire de M. le professeur Auguste de La Rive, intitulé : *Recherches sur la cause de l'électricité voltaïque.*

Le résultat très-frappant de ce Mémoire est une réfutation de la *Thèse fondamentale* de la théorie de Volta relative à la chaîne galvanique et à sa pile, celle de la production de l'électricité par le simple contact réciproque des corps entre eux, et spécialement des *métaux*. M. A. de La Rive a cherché à démontrer, par une grande série d'expériences et d'observations, que le contact simple et seul n'est jamais par lui-même la cause de cette électricité; mais que, dans tous les cas, c'est une *action chimique*, qui détermine cette production. Il a divisé son Mémoire en deux parties, dont l'une recherche les causes de la production de l'électricité voltaïque sous *forme de courant*; l'autre, l'origine de l'électricité dans le contact sous *forme de tension*. C'est principalement de la critique de cette dernière partie dont je vais m'occuper dans cette lettre; car, en effet, c'est cette électricité, sous forme de tension, qui est excitée et qui se manifeste avant que la chaîne galvanique soit réunie par ses deux extrémités, et par cela même avant que le courant soit établi, qui est, pour ainsi dire, le point de départ de la théorie de l'illustre inventeur de la pile. C'est cette force merveilleuse que, d'après son opinion, les corps, et principalement les métaux, exercent réciproquement l'un sur l'autre par le simple contact, et qu'on a désignée par le mot de force *électromotrice*, dont découle aussi d'une manière simple, claire et rigoureuse, l'explication de l'établissement du courant électrique par la réunion des deux extrémités de la chaîne ou de la pile. C'est aussi dans cet état, avant la réunion des deux extrémités pour former la chaîne proprement dite, que le phénomène s'offre dans sa plus

grande simplicité, et qu'on peut espérer de saisir plus sûrement les conditions vraiment essentielles que dans le cas d'une combinaison plus compliquée.

On n'ignore pas que c'est exclusivement le *condensateur* joint à un électromètre sensible quelconque, par exemple, à feuilles d'or, dont il faut se servir pour démontrer l'électricité sous forme de tension produite par le simple contact, et que c'est précisément le célèbre Volta lui-même qui s'en est servi d'une manière si ingénieuse. Or, M. de La Rive rappelle l'expérience fondamentale de Volta, qui consiste en cela, que, quand on touche le plateau de cuivre ou de laiton (ces deux métaux ne montrant qu'une très-petite différence) d'un bon condensateur avec une lame ou un morceau quelconque de zinc bien décapés, le plateau reste chargé d'électricité négative d'une tension déterminée, que l'électromètre indique si l'on soulève le plateau supérieur du condensateur. Volta prétend, comme l'on sait, que cette électricité est l'effet du simple contact des deux métaux sans l'intervention d'aucune autre cause, en ce que, dans le sens de la théorie d'une seule matière électrique adoptée par lui, c'est le cuivre (ou le laiton) qui pousse, par une sorte d'impulsion, la matière électrique dans le zinc, laquelle découle par ce même métal et les doigts, par lesquels il est tenu, dans le cas ordinaire de faire cette expérience, dans le réservoir commun, dont la suite nécessaire est une privation d'électricité dans le cuivre, ou un état d'électricité négative d'une tension déterminée, qui est augmentée conformément aux lois d'actions du condensateur d'une manière si sensible, que cette électricité négative peut être reconnue à l'électro-

mètre. D'après la théorie des deux matières électriques, c'est plutôt un double effet par lequel l'électricité négative est poussée vers le cuivre, et s'y accumule jusqu'à un degré déterminé, et l'électricité positive, poussée vers le zinc, découle par les doigts dans le réservoir commun. Or, M. A. de La Rive prétend que, indépendamment du contact, il y a deux circonstances qui méritent un examen attentif. L'une est l'action chimique que peut exercer sur le zinc l'humidité de la main avec laquelle on tient ce métal; l'autre, l'action chimique de l'oxigène et des vapeurs aqueuses de l'air atmosphérique sur toute l'étendue de la surface oxidable. D'après lui, l'électricité est décomposée, ou les deux matières qui ont formé le o électrique sont séparées l'une de l'autre dans les points où s'exerce l'action chimique, l'électricité positive découlant par l'humidité de la main, ou se dispersant par les vapeurs, et l'électricité négative, isolée, pour ainsi dire, par la couche sensiblement sèche de l'oxide qui s'est formé, étant retenue sur le métal, et se répandant de même sur le plateau du condensateur. M. de La Rive décrit plusieurs expériences qui semblent très-bien s'accorder avec cette explication, et qui ne lui paraissent pas compatibles avec la théorie de la production par le simple contact. Il observe, entre autres, que, pour que l'expérience réussisse, il ne faut pas trop mouiller les doigts, afin que la légère couche d'oxide qui se forme ne soit pas humide; car alors les deux fluides électriques que développe l'action chimique, n'étant séparés que par un assez bon conducteur, se réuniraient et se neutraliseraient. Mes expériences ne sont pas d'accord avec *cette*

assertion. J'ai trouvé constamment la même tension électrique, que mes doigts aient été plus ou moins mouillés, et on a de même tout l'effet dépendant de l'action du zinc sur le cuivre, et réciproquement, si l'on soutient la lame de zinc par un carton bien trempé, soit d'eau, soit d'une dissolution de sel ordinaire. Il n'est pas surprenant que la charge du condensateur soit plus faible, si l'on tient le zinc avec une *pince de bois*, parce que le bois, dans son état ordinaire, étant un conducteur très-mauvais, principalement pour des électricités de si faible tension, l'électricité, qui doit s'accumuler dans le plateau collecteur, se perd sensiblement dans le même degré, en passant par les couches très-minces de vernis dont les plateaux du condensateur sont enduits, et par le plateau supérieur qui communique avec le réservoir, je dis dans le même degré, dans lequel elle découle lentement du zinc par le bois. C'est absolument la même raison pour laquelle on ne peut pas charger sensiblement un condensateur par une pile sèche. Si l'on fait passer l'haleine ou les vapeurs d'acide nitrique ou hydrochlorique vers la plaque de zinc, qu'on tient avec la pince de bois, ce dernier se couvre alors d'une couche qui conduit beaucoup mieux que le bois, et la charge du condensateur pourra se faire.

Mais passons à des expériences décisives et qui prouvent, au-dessus de toute objection, la production de l'électricité par le simple contact et sans l'intervention d'aucune action chimique quelconque, sauf celle qu'on voudrait attribuer aux métaux même dans leur état de rigidité. Je me suis servi, pour ces expériences, d'un condensateur dont l'un des plateaux était de *cuivre* et

l'autre de *zinc*, auquel j'ai substitué, dans quelques expériences, un plateau d'*étain*, les deux plateaux étant enduits d'une couche mince de vernis, et l'un des deux vissé sur un électromètre à feuilles d'or. On sait, d'après les expériences déjà faites par Volta, que si, après avoir établi une communication mutuelle entre les deux plateaux par un fil métallique quelconque tenu par un manche isolant de verre ou de cire d'Espagne, et, après avoir éloigné le fil métallique, on soulève le plateau supérieur, l'électromètre montre absolument la même tension électrique que dans le cas où on aurait touché le plateau inférieur collecteur avec une plaque de métal, de même nature que le plateau supérieur, tenue avec la main. Cette électricité est *négative*, le plateau inférieur étant de cuivre, le supérieur de zinc, et *positive* dans la disposition inverse. Volta a soutenu que, dans le premier cas, la tension électrique était seulement la *moitié* de *celle* du second; mais il s'est trompé. Si le condensateur avait, dans les deux cas, la même force de condensation, par exemple, égale à m, l'assertion de Volta serait juste dans le sens de sa théorie, vu que la tension électrique du zinc et du cuivre, tous les deux étant isolés, est seulement la moitié de celle que l'un des deux acquiert, l'autre communiquant au réservoir commun, et se trouvant, par cela, à l'état de o; conformément à la règle générale, que la *différence* de tension électrique entre deux corps qui se touchent, et qui produisent par leur contact mutuel une séparation des deux électricités, est une *constante*, cette égalité ne pouvant exister, si la différence s'établit dans l'un des cas entre o et $\pm$, et dans l'autre entre $\pm$ et $\mp$, que, quand la tension est

double dans le premier cas. Mais comme, dans le cas où les deux électricités contraires, agissant réciproquement l'une sur l'autre pour se rendre latentes, affluent de la *même* source ou du *même* zéro électrique en égale proportion, le condensateur *exerce* une force de *condensation* deux fois plus grande que dans le cas où les deux électricités qui se condensent réciproquement ne dérivent pas du même o électrique, le résultat sera égal dans les deux cas; car, posant la force de condensation dans le second cas $= m$, nous aurons $m \times \pm 1$, et, dans le premier cas, la force de condensation étant égale à $2\,m$, mais la tension, moitié moindre, nous aurons $2m \times \pm \frac{1}{2} = m \times \pm 1$. M. Jaeger, moi-même et d'autres physiciens avons confirmé ce résultat par l'expérience; mais il peut aussi être déduit d'une manière rigoureuse de la théorie mathématique du condensateur.

L'électricité, développée en faisant l'expérience de la manière ci-dessus décrite, ne dépend pas au moins de l'humidité des doigts qui n'y entrent pour rien; mais toujours encore l'action chimique des vapeurs d'eau ou de l'oxigène de l'air ambiant n'est pas exclue, et c'est cette source à laquelle M. de La Rive attribue l'électricité produite dans ce cas. Toutefois on ne peut pas concevoir, d'après son explication, d'où dépend, dans ce cas, l'électricité *positive du zinc*, ce métal retenant l'électricité négative, pendant que l'électricité positive est dispersée par les vapeurs aqueuses. Mais j'ai varié encore cette sorte d'expérience pour mettre fin à toute discussion. J'ai pris une cloche pourvue de deux *boîtes à cuir*. J'ai placé sous cette cloche un électromètre à feuilles d'or, muni d'un condensateur dont l'un des plateaux

était de zinc, l'autre de cuivre. Une tige de laiton, passant par l'une des boîtes à cuir, aboutissait au plateau supérieur de cuivre, et y était fixée tellement, qu'en tirant en haut ou en abaissant cette tige, l'on pouvait élever le plateau supérieur du condensateur, et l'éloigner du plateau inférieur ou le poser sur ce dernier. Par l'autre boîte à cuir passaient deux fils de laiton, qui étaient tellement arrangés et recourbés à leur bout inférieur, que dans une certaine position l'un touchait le plateau supérieur et l'autre le plateau inférieur; et comme ces deux fils métalliques étaient joints ensemble à leur extrémité supérieure hors de la cloche par un autre fil métallique, ils rendaient le même service que quand on établit une communication entre les deux plateaux par un simple fil métallique. En tournant ces deux fils métalliques à l'aide de leur extrémité extérieure, leurs bouts intérieurs pouvaient être séparés des plateaux du condensateur. A l'aide de cet appareil assez simple, j'étais en état de faire l'expérience voltaïque fondamentale dans toute espèce de gaz desséché aussi parfaitement qu'il était possible et dans le vide; car, après avoir fait le vide, je pouvais introduire sous la cloche, à l'aide d'un robinet vissé au haut de cette cloche, les différens gaz dans l'état ordinaire d'humidité ou desséchés. Eh bien, que l'électromètre avec le condensateur fût environné d'air atmosphérique humide ou desséché, de gaz oxigène, d'azote, d'acide carbonique, d'hydrogène, ou d'hydrogène carboné, *cela ne changea* rien dans les résultats. En établissant premièrement le contact métallique entre les deux plateaux du condensateur, puis faisant cesser ce contact, en éloignant

le plateau supérieur de l'inférieur, j'obtins toujours la même *tension électrique*, positive dans le zinc, négative dans le cuivre et d'égale intensité. On conçoit bien qu'il est impossible d'alléguer encore des circonstances extérieures et étrangères au contact, comme causes de l'électricité produite; car comme toutes ces circonstances variaient, l'effet restant toujours le même, une saine philosophie nous apprend qu'aucune autre circonstance ne pouvait être la cause que celle qui également n'avait pas varié, c'est-à-dire, le contact réciproque des métaux entre eux. Quelle action chimique peut encore être accusée quand l'expérience, faite dans le gaz azote et le gaz hydrogène aussi purs et aussi desséchés qu'ils pouvaient être obtenus, ont produit la même électricité que le gaz oxigène humide. Pour que ces expériences, sans doute très-décisives pour la théorie de Volta, réussissent bien, il faut que le condensateur soit très-parfait, les plateaux métalliques bien polis l'un sur l'autre, et ensuite enduits d'une couche très-mince de *vernis de succin*, que j'ai trouvé le meilleur pour cet usage. Avec un condensateur qui condense à peu près 300 fois et avec des feuilles d'or d'une largeur d'un sixième de pouce et d'une longueur de deux pouces, j'obtins ordinairement une divergence des feuilles d'or d'un demi-pouce. En employant, au lieu du zinc, un plateau d'étain, tellement que c'était alors l'action mutuelle de l'étain et du cuivre dans le contact qui produisait l'électricité, la divergence était à peu près un quart de la précédente, pendant qu'elle était plus de la moitié de la première, si l'on employait deux plateaux l'un de zinc, et l'autre d'étain, et toujours indépendamment de la nature du milieu ambiant.

A ces preuves *directes* contre l'*assertion* de la nécessité de l'intervention d'une action chimique pour produire l'électricité dite de contact, on peut ajouter encore des argumens indirects tirés des faits dont l'explication de M. de La Rive ne peut pas rendre compte. Si c'est l'action chimique exercée sur le métal oxidable qui est la source de l'électricité, d'où vient donc la différence de la charge électrique du condensateur en employant différens plateaux collecteurs d'argent, de cuivre, d'étain, de plomb qu'on touche dans tous les cas avec du zinc? Comment s'expliquerait la série de tensions que forment les métaux, leurs sulfures et quelques-uns de leurs oxides, et la loi fixe de cette série qui dès le commencement a été établie par Volta et confirmée par tant de physiciens? Il est constaté, par des expériences assez exactes, que le cuivre occupe à peu près le milieu de cette série, dont l'une des extrémités est occupée par l'hyperoxide de *manganèse* (manganèse gris), l'autre par le zinc (en faisant abstraction des métaux des alcalis et des terres qui se placent encore au-dessous du zinc). Eh bien! si, dans le contact du zinc avec le cuivre, c'est l'oxidation du zinc qui produit l'électricité, comment est produite l'électricité dans le contact du cuivre avec l'hyperoxide de manganèse? Est-ce que l'oxidation du cuivre produit dans ce cas de l'électricité *positive*, pendant que cette même oxidation, quand on emploie le zinc, produit l'électricité négative dans le métal? S'il est donc démontré par tout ce qui précède (et je pourrais encore ajouter beaucoup d'argumens), que l'électricité, sous forme de tension, dépend du simple contact, et qu'elle est produite sans

l'intervention d'aucune action chimique, c'est encore une autre question à décider, si le courant électrique qui s'établit par la réunion des deux extrémités de la chaîne simple ou de la pile en dépend essentiellement. M. de La Rive soutient cette dépendance par des expériences et des observations très-intéressantes; mais beaucoup de ces expériences et observations sont déjà très-anciennes, et appartiennent, pour la plupart, à M. Ritter, qui a été en Allemagne le défenseur le plus zélé de la théorie chimique de la pile voltaïque. Je ne veux pas entrer ici dans la discussion de cette matière très-intéressante; je me borne seulement à citer un fait qui me paraît peu d'accord avec cette théorie chimique, d'après laquelle l'énergie du courant électrique doit être proportionnée à l'énergie de l'action chimique que le fluide employé exerce déjà par lui-même sur l'un des métaux. Or, on devait s'attendre que la dissolution saturée de sulfate de zinc, très-pure, et dépouillée de l'air interposé, soit par la chaleur, soit par la pompe pneumatique, avec laquelle les cartons d'une pile de zinc et de cuivre seraient humectés, ou les auges remplies, ne devrait donner presque aucun effet, vu qu'elle n'exerce aucune action chimique ni sur le zinc, ni sur le cuivre, et néanmoins cette dissolution produit un courant électrique beaucoup plus énergique que toutes les dissolutions des autres sels, à l'exception du sel ammoniac. Je demande encore quelle est donc l'action chimique qui produit le courant électrique dans la chaîne et dans la pile thermo-électrique?

Pour ce qui concerne l'application que M. A. de La Rive a faite de sa théorie pour expliquer les phénomènes

électriques de la pile et ses effets, il pourra à peine échapper à tout lecteur attentif que ces explications laissent beaucoup d'obscurité, et que la loi si bien établie par la théorie de Volta de l'accroissement régulier de la *tension électrique* avec le nombre des paires métalliques, n'en peut pas être déduite rigoureusement. Mais la critique exacte de cette partie du travail de M. A. de La Rive sort du plan de ce Mémoire, où je devais me borner à démontrer, par des expériences décisives, qu'il y a production d'électricité par le simple contact sans l'intervention d'une action chimique.

MÉMOIRE

Sur l'évaluation des hautes températures.

Par Mr J. Prinsep, essayeur à la Monnaie de Bénarès.

(Lu à la Société royale de Londres, le 13 décembre 1827.)

Si les personnes chargées d'opérations qui demandent un emploi raisonné du feu, avaient rapporté toutes les expériences pyrométriques qu'elles ont indubitablement faites à diverses époques, des tentatives avortées, pour ne point dire des erreurs complètes, en composeraient en grande partie le catalogue. La rencontre de difficultés imprévues, l'incertitude des résultats obtenus, a fait probablement abandonner les essais entrepris pour obtenir les mesures exactes des hautes températures. Telle est du moins la seule manière d'expliquer le vide que

présente cette branche des connaissances chimiques, si pleine d'intérêt et si importante sous le rapport pratique.

Dans la division des parties inférieures de l'échelle de température, dans la détermination des méthodes convenables de graduation, dans les lois de l'expansion, de la tension des fluides élastiques, etc., on a introduit une exactitude portée à un très-haut degré. En effet, jusqu'à la température où le mercure entre en ébullition, nous avons des évaluations passablement exactes de la dilatation des métaux et des fluides. Grâce aux expériences de MM. Dulong et Petit, la table de ces dilatations renferme même les irrégularités des indications thermométriques de différentes substances, comparées à l'expansion de l'air supposée uniforme, ou de tout autre gaz à l'état sec.

Mais, quant à la mesure de la chaleur produite par les fourneaux, jusqu'à l'époque récente où M. Daniell s'occupa de cette matière, nous ne trouvons que l'invention du pyromètre de M. Wedgwood, instrument dont les indications sont admises, dans tous les ouvrages de chimie, comme une autorité pour quelques théories extraordinaires relatives à l'échelle de la température, et même pour d'autres qu'une légère connaissance-pratique des métaux et des creusets a dû, dans tous les temps, montrer erronées. Comme exemple de ces dernières, je me bornerai à citer le point de fusion du cuivre, qui, dans la table de M. Wedgwood, est placé, sur l'autorité de M. Alchorne, bien au-dessous de celui de l'argent; tandis que, si l'on chauffe avec soin un creuset contenant les deux métaux à l'état de pureté, l'on voit l'argent se liquéfier autour du cuivre quel-

ques instans avant que ce dernier ne cède à l'action du feu.

Lorsque j'avance que la pyrométrie a fait de si faibles progrès, j'entends parler seulement de la mesure exacte des hautes températures. M. Wedgwood lui-même n'a jamais jugé son instrument capable d'atteindre un tel but, quoiqu'il fût tout-à-fait propre à déterminer pratiquement les déviations d'un point de chaleur réglée, objet requis dans tous les procédés des arts. Dans cette partie de la pyrométrie, nous pouvons sans doute compter de nombreuses inventions, trouvées à diverses époques par d'ingénieux artistes ; et la plupart des opérations ignées, telles que celles qui se rencontrent dans l'art de l'émailleur, de l'essayeur, du fondeur, etc., fournissent des moyens de contrôle dans lesquels l'ouvrier peut généralement avoir toute confiance.

Il est inutile de décrire les expédiens inventés pour indiquer la chaleur des feux d'une manière simplement comparative. Le principe de la plupart d'entre eux consiste à placer au travers du fourneau une barre de métal qui agit, par sa dilatation ou autrement, sur un mécanisme approprié à ce but et situé au dehors. J'ai moi-même fait long-temps usage d'une pareille barre, portant à l'une de ses extrémités une échelle composée d'or et d'argent, établie d'après le principe de la compensation. Je n'en parle ici que pour avoir l'occasion de relater une circonstance curieuse, qui a été mise au jour par l'usage constant que j'ai fait de cette échelle pendant cinq années.

La chaleur, communiquée à cet index composé, ne peut jamais avoir dépassé de beaucoup le point de fusion du plomb, ou environ 700° de Fahr. ; néanmoins la sur-

face de l'or a, par degrés, entièrement perdu sa couleur, et a semblé être pénétrée par l'argent, de la même manière que cela aurait été produit par le mercure à une température ordinaire. Cet effet commençait par les arêtes de la languette de métal, puis s'étendait sur toute la surface de l'or, qu'il faisait paraître, au microscope, comme parsemée de tubercules raboteux d'une couleur de plomb. La couleur jaune de l'or, si elle n'était pas entièrement changée, était du moins devenue d'un vert semblable à celui d'un alliage d'or et d'argent. Cette pénétration avait eu lieu dans l'or à une profondeur considérable, et par conséquent l'index était devenu de moins en moins sensible aux changemens de température; mais je dois faire observer qu'à l'extrémité fixe de la tige à laquelle on avait joint une pièce de platine en feuille pour fortifier et porter l'index, la décoloration n'avait point eu lieu, la couverture de platine paraissant abriter l'or contre les vapeurs argentines. Je remarquerai aussi que les deux métaux, avant leur emploi, étaient entièrement purs; qu'ils furent unis sans alliage par la simple superposition d'un lingot d'argent sur un lingot d'or, en les chauffant tous deux jusqu'à ce que le premier commençât à se liquéfier : le lingot composé fut alors laminé.

M. Faraday a fait connaître que le mercure émet une vapeur capable de s'amalgamer avec l'or à de très-basses températures. La circonstance que je viens de décrire, tend à montrer que l'argent produit un effet semblable, même à l'état solide, quand il n'est cependant chauffé qu'à un degré inférieur à celui de la moindre chaleur rouge visible dans l'obscurité. Malheureusement j'ai négligé de prendre note

du poids primitif de la barre, et je suis en conséquence incapable de dire si quelque diminution sensible a eu lieu.

Laissons cette digression.

Dans le Journal de l'Institution royale, xie vol., M. Daniell a décrit un instrument ingénieux, à l'aide duquel il a mesuré les points de fusion de plusieurs métaux, instrument qui a servi à corriger plusieurs des anomalies de nos catalogues si long-temps respectés. On peut cependant, objecter contre son pyromètre, que le platine a une dilatation moindre que celle de tout autre métal, laquelle dilatation est encore diminuée par celle de l'enveloppe en mine de plomb : en outre, que la plombagine est reconnue être un très-mauvais conducteur du calorique, et qu'elle est sujette à perdre sa forme. Il ne paraît point, d'après le rapport de M. Daniell, qu'il y ait eu une conformité satisfaisante dans le résultat des différens essais, si ce n'est dans les expériences sur le point de fusion de l'argent.

La jalousie des inventions, sentiment du reste louable, règne aujourd'hui avec tant de force chez les savans, qu'il serait dangereux, même dans cette partie reculée du globe, de laisser de côté quelque chose qui ait du rapport avec mon sujet, sous peine d'être soupçonné de plagiat dans ce que je puis offrir ci-après comme venant de moi.

Je citerai donc le docteur Ure qui a fait l'éloge d'un thermomètre à air, construit en platine; mais je n'ai pu savoir si son projet avait jamais été mis à exécution (1). Sir

(1) J'ai découvert depuis que de tels instrumens avaient été mis en vente; mais je n'ai vu aucune table d'expériences faites avec eux.

James Hall a également déclaré avoir trouvé un moyen de mesurer la chaleur des fourneaux, que le monde accueillera sans doute avec la confiance due au génie de cet illustre inventeur.

L'esprit effleure souvent de pareils sujets, sans tourner du côté des applications des idées indigestes et tout-à-fait spéculatives. J'ai pensé quelquefois que la lumière et par conséquent la chaleur d'un feu pouvaient être, d'une manière admirable, mesurées par l'œil, à l'aide de l'interposition d'une série de plaques minces de verre coloré ou de talc, le degré de la chaleur étant indiqué par le nombre de plaques nécessaire pour obscurcir la lumière.

Il serait difficile d'apprécier les objections qu'on pourrait faire à un photomètre de cette espèce, sans des expériences directes, desquelles, sans nul doute, naîtraient d'utiles observations : la chaleur intense du chalumeau à oxihydrogène, le terme de fusion du platine et d'autres métaux réfractaires, pourraient être ainsi grossièrement estimés. Le mica d'un brun noir est tout-à-fait propre à la construction d'un pareil instrument qui pourrait être fait de cent à deux cents feuilles minces fixées sur des châssis de cardeur ; pendant l'observation, l'œil serait protégé contre la lumière extérieure, au moyen d'un tube noirci.

Après divers essais, je me suis enfin arrêté à une disposition qui me paraît préférable aux autres sous le rapport de l'exactitude : elle possède, en outre, le très-grand avantage d'offrir des résultats identiques en tout temps et dans toutes les parties du globe.

Les points de fusion des métaux purs sont déterminés

et invariables ; ils comprennent aussi presque toute l'échelle de température ; les métaux non oxydables ou nobles, renferment seuls un grand intervalle depuis le point inférieur de la liquéfaction de l'argent jusqu'au degré élevé de l'ignition du platine. Il est vrai qu'il n'y a que trois points fixes dans cette échelle ; mais on peut établir autant de degrés intermédiaires qu'on voudra, en alliant ces trois métaux ensemble dans différentes proportions. Quand une pareille série a été une fois établie, la chaleur de tout fourneau peut être exprimée par l'alliage le moins fusible qu'elle est capable de liquéfier. Outre l'avantage de l'unité de déterminations que donnerait un tel pyromètre, on peut en énumérer d'autres : le faible volume de l'appareil, puisqu'on n'a besoin que d'une petite coupelle, contenant dans des cases séparées huit ou dix alliages pyrométriques, chacun de la grosseur d'une tête d'épingle : l'indestructibilité des échantillons, puisque, pour rendre propres à de nouveaux essais ceux qui se liquéfieraient dans une expérience, il suffirait de les aplatir sous le marteau ; enfin la facilité de la notation, puisque trois lettres avec les décimales de l'alliage exprimeraient le *maximum* de la chaleur : ainsi pyrom. *A* 0,3 *O* exprimerait un alliage de 0,7 d'argent avec 0,3 d'or, et *O* 0,23 *P* signifierait de l'or contenant 23 pour cent de platine.

Ayant ainsi expliqué les principes du pyromètre que je propose, je vais décrire les circonstances dignes de remarque qui se sont présentées dans la préparation des alliages.

Comme la chaleur qui fond l'or n'est pas beaucoup supérieure à celle qui liquéfie l'argent, je pris seule-

ment 10 degrés entre ces deux points de fusion; je déterminai chacune de ces divisions en augmentant successivement de 10 pour cent la quantité d'or dans chaque nouvel alliage; le 10me degré répondit donc à l'or pur. Ces alliages se font facilement et n'exigent aucune explication : dans des recherches faites avec soin, on peut encore les subdiviser, en se servant toujours de la notation décimale.

Depuis le point de fusion de l'or vierge jusqu'à celui du platine pur, je comptai 100 degrés, ajoutant successivement 1 pour cent de ce dernier métal à l'alliage qui devenait ainsi la mesure d'une nouvelle division. Il est difficile de supposer que la progression de ces degrés hypothétiques représente une augmentation uniforme de chaleur; cependant, comme je l'ai remarqué précédemment, ils indiqueront toujours la même intensité; et, quant à leur valeur absolue, d'un intérêt spéculatif plutôt que pratique, on la découvrira par d'autres expédiens, tels que la dilatation d'une barre de platine, etc., conjointement avec la coupelle pyrométrique. J'indiquerai plus loin comment j'ai mis en pratique ce procédé pour mesurer le point de fusion de l'argent.

Ce fut en 1821 que je fis les vingt premiers alliages d'or et de platine; les métaux étaient à l'état pur, et les proportions furent réglées à moins d'un millième près de l'unité de chaque échantillon, lequel pesait rigoureusement 15 grains troy. Les métaux posés dans une petite coupelle en os calcinés, renfermée dans un creuset d'argile, furent fondus dans une forge puissante. On intercepta l'accès de l'air autant que possible, et quelquefois le métal fut enveloppé de papier pour em-

pêcher la séparation de petites parcelles. Je ne décris si minutieusement toutes les particularités du procédé de la fusion, que parce que dans la fonte des boutons il s'est offert quelques circonstances inattendues qui jusqu'à présent, je crois, n'ont jamais été observées. En examinant les échantillons à leur sortie du feu, je vis que quelques-uns d'entre eux avaient considérablement gagné en pesanteur ; ceux-ci étaient toujours plus ou moins cassans sous le marteau ; d'autres avaient le même poids qu'auparavant : un petit nombre avaient même perdu légèrement de leur poids ; ces deux sortes d'échantillons, surtout la dernière, se montrèrent tout-à-fait malléables. Ils étaient aussi d'une couleur plus brillante ; et leur surface, assez profondément cristallisée, présentait ces curieuses dentelures réticulaires et à nœuds, si particulières aux alliages de platine.

Je ne puis m'empêcher de faire quelques remarques sur la cause de ce phénomène. On ne connaissait ni à l'or ni au platine la faculté d'absorber, seuls, l'oxigène à de hautes températures ; et néanmoins je ne puis attribuer l'augmentation de poids à une autre cause, puisque, dans beaucoup de cas, le carbone n'était pas présent, et que la coupelle n'offrait aucune trace de son action, si ce n'est que çà et là, quand on s'était servi d'enveloppes de papier, le phosphate de chaux avait pris, sous le bouton métallique, une belle couleur d'un bleu éclatant ressemblant à celle du phosphate de fer. J'eus bientôt l'agréable conviction qu'il n'y avait point eu de carbone absorbé, en faisant dissoudre dans de l'acide nitro-muriatique une portion du métal soupçonné. Je ne pus obtenir des traces de silice, ni d'aucune autre

terre, quoique M. Boussingault ait observé que le platine peut être facilement fondu en le combinant avec la silice; ce qui s'obtient en chauffant le métal dans un creuset garni de charbon de bois; le métal, dans ce cas, devient cassant, et gagne environ 1 p. $\frac{0}{0}$ en pesanteur; mais la silice se découvre aisément par la gelée qu'elle forme quand on dissout dans l'eau régale; ce qui n'était nullement le cas dans mes expériences. Je suis plutôt porté à croire, quoique, faute d'un examen convenable, je sois incapable de confirmer cette supposition, que l'augmentation de la pesanteur doit être attribuée à l'oxigène, comme M. Lucas a prouvé que cela avait lieu pour l'argent et le cuivre. Mais le premier de ces métaux abandonne, au moment où il devient solide, l'oxigène qu'il avait absorbé dans son état liquide; et le cuivre, tout-à-fait cassant par la présence de l'oxigène (comme on le suppose), peut être rendu à son état de malléabilité par l'opération dont le nom technique est *réduction*; opération faite, en mettant le carbone en contact avec le métal en liquéfaction; tandis que, lorsque je refondais un des alliages de platine dans une enveloppe de peau, il gagnait une augmentation de poids, et devenait plus cassant qu'auparavant. Laissons ce sujet, que j'examinerai une autre fois.

Le tableau suivant expliquera plus complètement l'opération que j'ai indiquée. J'ai poussé la série des alliages jusqu'à 70 p. $\frac{0}{0}$ de platine; mais cet échantillon et le précédent ne se fondirent pas à la plus forte chaleur de forge. L'alliage O 0.55 P ne fut qu'à demi liquéfié par l'intense chaleur capable de fondre la coupelle en argile de Gualior, dans laquelle il était placé.

Alliages de platine et d'or.

Tableau n° 1.

Proportions de l'or.	Proportions de du platine.	Chaleur employée.	Couleur de l'alliage.	Pesanteur spécifique.	Poids des gr. fondus.	MALLÉABILITÉ.
100	0	Partie la plus chaude d'un fourn. d'essais.	Orange vif, une nuance plus rouge; tirant sur l'ocre jaune; puis devenant plus pâle; jaune de crême et couleur de bois; acquérant ensuite une teinte pourprée semblable à de l'argent terni, et perdant graduellement la teinte jaune, jusqu'à ce qu'elle ait presque la brillante couleur d'acier du platine.	19.36	1000	Parfaitement malléable.
99	1			18. 4	1001.4	Un peu cassant.
98	2			19. 0	1001	*Id.*
97	3			19. 0	1000	*Id.*
96	4	Id. refondu.		19. 8	1004	Pas très-bien fondu.
95	5	Forge.		19. 1	1008.5	Cassant.
94	6	»		18. 6	1001	*Id.*
93	7	»		18. [illegible]	1014.5	Un peu cassant sur les arètes.
92	8	»		19. 5	1000	Très-cassant.
91	9	»		19. [illegible]	1000	Entièrement malléable.
90	10	»		18. 7	1005	*Id.*
89	11	»		19. 0	1003	Cassant.
88	12	»		19. 4	1000	*Id.*
87	13	»		18. 8	1013	Tout-à-fait malléable.
86	14	»		18. 6	1000	Très-cassant.
85	15	»		20. 0	1000	Malléable.
84	16	»		19. 1	1004	Entièrement malléable.
83	17	»		19. 2	1003	Cassant sur les arètes.
82	18	»		20. 5	990 ?	*Id.*
81	19	»		20. 9	996	Parfaitement malléable.
80	20	Coupel. d'os calcinés.		18. 9	1000.2	*Id.*
75	25	Fondue.		20. 9	992	Pas entièrement malléable. Malléable.
70	30	»		20. 0	994	Pas tout-à-fait malléable.
65	35	»		19. 9	990	Parfaitement malléable.
60	40	»		19. 0	1000.2	Des crevas. et des souf. aux ar.
55	45	»		18. 9	1000.3	*Id.* et cassant.
50	50	»		20. 0	1000	Un peu cassant.
45	55	ter. de Gual.			1000.3	Cassant, mais non fondu.
40	60	creus. fond.			991	Non fondu.
30	70				1000	Fils de platine seulement agglu. ou soudés ensemble par l'or.

Nota. 1°. Les quatre premiers échantillons furent fondus sous une moufle d'essais ; ils furent enveloppés dans du papier, et les coupelles en os calcinés furent toutes tachetées, sous les grains métalliques, d'un beau bleu d'azur. (Peut-être du phosphate de fer.)

2°. Les grains fondus dans une forge, quand on les laissait refroidir graduellement, étaient tous profondément cristallisés ; la couleur des grains cassans était plus terne que celle des grains malléables.

3°. Le n° 7 fut refondu, enveloppé dans de la peau ; il gagna en poids $\frac{6}{10}$mes p. cent, et fut plus cassant qu'auparavant. Ceci est défavorable à l'hypothèse de l'oxigène.

4°. Les pesanteurs spécifiques furent prises après que les échantillons eurent subi plusieurs chaudes ; mais on ne peut pas trop s'y fier, à cause du petit volume des échantillons et des fentes sur leurs arêtes : elles sont cependant la moyenne de deux expériences séparées, faites à des époques éloignées ; elles montrent en général que les grains cassans étaient d'une pesanteur spécifique moindre que celle des grains malléables.

Je vais maintenant rapporter quelques essais faits avec mes alliages pyrométriques dans différens fourneaux et dans différentes parties du même fourneau. La disproportion de chaleur est plus grande qu'on n'aurait pu le supposer ; et si elle dépend autant de la température sous laquelle l'opération est faite, que cela a lieu pour les essais des métaux précieux, il serait utile de connaître toutes les différences qui, sous ce rapport, se présentent en diverses contrées, et leur effet sur la qualité et le titre du lingot.

Maximum de l'alliage fondu.

Moufle d'un fourneau d'essais ; sur le devant. . . . . *A* 0,0*O*.

——— *idem* ———; au milieu ; moyenne. . . . . *A* 0,3*O*.

——— *idem* ———; sur le derrière ; moyenne. . . . . *A* 0,5*O*.

	Maximum de l'alliage fondu.
Le charbon de Calcutta est meilleur que celui de Bénarès, et ordinairement il chauffe la moufle à.....	*A* 0,04*P*.
Fourneau à fondre l'argent, de Calcutta, mais de construction anglaise (les échantillons étant renfermés dans un creuset en fer).....	*O* 0,075*P*.
Fourneau ouvert, en usage à Calcutta..	*O*0,06*P*.
Fourneau à réverbère de Calcutta, pour fondre les échantillons.....	*O* 0,20*P*.
Fourneau à sol de mine de plomb, sans cheminée.....	*O* 0,08*P*.
Extrémité de la flamme d'un soufflet à air condensé.....	*O* 0,20*P*.
Point de fusion du cuivre, suivant deux essais sous une moufle.....	*O* 0,03*P*.
Fusion de la fonte de fer, environ.....	*O* 0,30*P*.
Degré le plus élevé de la chaleur d'une forge chauffée avec du charbon de Bénarès.....	*O* 0,55*P*.

Les exemples ci-dessus suffisent pour montrer l'usage de cet instrument si simple, comme indicateur du calorique. Je n'accorde pas une grande confiance aux points de fusion du cuivre ou du fer, parce que je n'ai point en l'occasion d'en faire l'essai sur une plus grande échelle. L'instrument est tout-à-fait propre à mesurer la qualité relative de différens combustibles; de la houille, du charbon de bois, du bois, etc.; considération qui n'est pas d'un faible intérêt, dans ce pays surtout où le tissu des bois varie tant. Enfin, je dois faire observer

qu'un peu d'intelligence est nécessaire pour imaginer une boîte capable de contenir et de conserver les échantillons séparés. Les alliages d'or et d'argent perdent de leur poids par une longue exposition à la chaleur ; mais on les remplace néanmoins facilement, et il n'est jamais nécessaire de jeter les petits échantillons, puisque l'or peut toujours être purifié une seconde fois. Les alliages de platine sont très-durables.

Ayant expliqué les moyens que j'ai imaginés pour déterminer la chaleur relative des fourneaux, j'arrive à la partie la plus importante de mes expériences pyrométriques : la détermination, à l'aide d'un thermomètre à air, de la température absolue à laquelle l'argent pur entre en fusion. Je laisse de côté plusieurs essais infructueux faits avec des retortes (1) de fonte remplies d'azote pour prévenir l'oxidation, et j'arrive à la description de l'appareil qui remplit enfin mon attente, et me fournit les résultats que je vais actuellement énumérer.

---

(1) Ces expériences m'apprirent un fait tout-à-fait nouveau pour moi; savoir, que la fonte acquiert un accroissement continu de volume à chaque nouvelle chaude ; car la capacité cubique de la retorte employée, déterminée par le poids de mercure pur dont on l'avait remplie à la température de 80° Fahr., varia de la manière suivante :

Avant la 1re expérience...	9,13 pouces cubes.
Après le 1er feu.....	9,64
Après 3 feux.....	10,16

et l'augmentation, ce qui est plus remarquable, excède la dilatation due à la température à laquelle la cornue avait été

La figure 1 de la planche représente un appareil complet au moment d'une expérience. *A* est une cornue ou panse d'or pur, pesant à peu près 65000 grains troy, et contenant environ 10 pouces cubes d'air.

B est un tube, également d'or pur, dont l'une des extrémités est fortement unie, au moyen d'un petit collier en or, à un tube semblable *C* d'argent pur; l'ouverture de ce dernier tube est plus large que celle du tube en or; mais, pour prévenir toute influence fâcheuse de la part de l'échauffement inégal occasioné par l'air renfermé dans les deux tubes, et pour concentrer l'opération tout entière dans la cornue d'or, les deux tubes sont garnis de fils de même métal, de manière à ne laisser qu'un très-petit interstice au passage de l'air. On maintient froide, au moyen d'un linge mouillé, la partie extérieure du tube *C*, pour garantir les robinets et le tube flexible *D*. Le tube *D* complète la communication de la retorte à air avec le réservoir en verre *E*, dont on se sert pour obvier à l'inconvénient d'une grande longueur de tube gradué. Ce réservoir est presque rempli d'huile d'olive; il est muni d'un tube de sûreté et d'une cucurbite *F*, dans laquelle l'huile monte quand l'air de *A* commence à s'échapper; en outre, d'un robinet au-dessous, dans le but de rétablir la pression

---

exposée; car, puisque le fer a une expansion de 0,0105 pour 180° Fahr., l'augmentation de volume sur 10 pouces cubes serait de $0,105 \times 3 = 0,315$ à 1800° Fahr., ou près du point de fusion de l'argent; d'où l'on peut conclure que la dilatation du fer n'est point uniforme, comme l'ont aussi démontré MM. Dulong et Petit.

en retirant une partie de l'huile. Néanmoins, dans le collier du réservoir *E* se trouve l'ouverture d'un autre robinet, communiquant à un tube de verre gradué *G*, rempli d'une petite quantité d'huile. Comme ce tube est divisé très-exactement en deux centièmes de pouce cube et qu'on peut y lire jusqu'à $\frac{1}{10}$ de cette quantité, l'équilibre peut être réglé avec beaucoup de précision.

Le fourneau, comme le montre la figure, était placé, dans une pièce contiguë, de manière à abriter entièrement contre la chaleur l'appareil extérieur. Un petit thermomètre en *F* sert à indiquer la moindre variation de température dans le réservoir.

Il n'est pas nécessaire de donner une description du fourneau et de la moufle, qui sont semblables à ceux qu'on emploie dans les essais. *p*, *p*, *p* sont de petites coupelles pyrométriques, contenant des alliages d'or et d'argent, comme je l'ai indiqué dans la première partie de ce Mémoire.

La figure 2 représente une de ces coupelles sans couvercle; on aperçoit trois des alliages fondus, et les autres conservant leur forme.

On parvint à rendre chaque partie de l'instrument impénétrable à l'air. Les douze premières expériences furent rejetées à cause d'un petit coulage auquel on remédia à la fin entièrement; plusieurs autres furent également mises de côté, parce qu'on soupçonna que l'air dans la cornue n'était pas entièrement privé d'humidité; ce but désiré fut enfin considéré comme atteint, lorsqu'on eut réquemment rempli la retorte d'air renouvelé au moyen d'un gazomètre mercuriel, dans lequel cet air avait été

exposé pendant des jours et même des semaines à l'action desséchante de l'acide sulfurique concentré.

La température absolue, comme il est évident d'après la construction de l'instrument, doit être déduite de la mesure du volume d'air chassé de la retorte d'or échauffée ; lequel volume peut encore être trouvé par le poids de l'huile sortie du réservoir pendant l'ajustement de la colonne d'huile dans le tube de verre gradué. Le calcul nécessaire embrasse cependant diverses corrections : quelques-unes d'entre elles d'un petit effet et d'une influence connue et certaine, comme les formules pour les variations barométriques et thermométriques, la pesanteur spécifique de l'huile, etc. ; d'autres qui affectent considérablement les résultats et dont les valeurs ne sont en aucune manière aussi sûres ; telles sont la dilatation de l'or à hautes températures, et la loi absolue de l'expansion gazeuse. L'accord parfait de MM. Gay-Lussac et Dalton dans l'expression de l'expansion des gaz entre les points de congélation et d'ébullition de l'eau (0,375 et 0,376 pour 180° Fahr.), permet, à la vérité bien peu d'hésitation dans l'adoption de 0,375 pour 180° ; mais comme les tables de la dilatation des métaux ne donnent celle de l'or que jusqu'au degré de l'eau bouillante, je puis me tromper en adoptant une loi proportionnelle d'augmentation pour une plus grande chaleur. C'est donc autant pour précautionner le lecteur concernant les changemens que pourraient par la suite amener sur ces points-ci d'autres expériences, que par un ardent désir de ne point cacher quelque chose qui pourrait affecter mes conclusions générales, que je me hasarde à importuner la Société du détail des données

d'après lesquelles les différens calculs sont faits. De cette manière, les tables suivantes s'expliqueront aussi d'elles-mêmes.

PREMIÈRE SÉRIE.

1°. Les tubes d'or et d'argent non garnis de fils de métal.

2°. La capacité ou le volume intérieur de la cornue et du tube en or, a été trouvée égale à 9,989 pouces cubes, à raison de 252,397 grains d'eau pure pour un pouce cube à 80° Fahr. ; mais comme la moindre expansion de la portion d'air renfermé dans le tube en or, due à ce qu'il n'avait pas été chauffé au même degré que la cornue, était plus que balancée par le plus d'expansion de l'air dans le tube d'argent, le volume est estimé à 10 pouces cubes.

3°. On a trouvé que la pesanteur sphérique de l'huile était de 0,91 à 80° de Fahr.

(Toutes les températures, dans le cours de ce Mémoire, sont exprimées en degrés du thermomètre de Fahrenheit, à moins que le contraire ne soit explicitement indiqué.)

Ire Série. N° 1.

	Huile expulsée.	Baromètre avant.	Baromètre après.	Thermom. avant.	Thermom. après.	Ajustement de l'index.	Nos des expériences.	Notes prises au moment des expériences.
	grs. troy.	po.		deg.	deg.	pou. cub.		
9	1744.1	29.55	0.48	90.	97.	+0.005	1	Fourneau à moufle carré et petit. Argent non fondu.
0	1726.0	29.40	0.40	95.	93.6	+0.028	2	*Id.*; à peu près la même chaleur, peut-être un peu plus grande. Argent non fondu.
1	1611.0	29.36	0.35	94.5	100.5	—0.043	3	Fourneau à sole de mine de plomb, avec moufle; chaleur rouge-vif ou orange. Argent nullement attaqué.
4	1757.5	29,43	0.40	93.3	94.5	+0.010	4	*Id.*; ne peut donner une chaleur suffisante pour fondre l'argent renfermé dans une grande moufle.
5	1786.2	29.46	0.43	87.	87.	—0.011	5	Même fourneau, avec une moufle plus petite. Un fil d'argent fixé sur la cornue, simplement fondu.
6	1753.5	29.31	0.33	91.	94.8	—0.023	6	Même fourneau, pas le *max.* de chaleur. (Plusieurs expériences subséquentes furent rendues imparfaites par une petite fissure à l'endroit où les tubes d'or et d'argent étaient réunis : on remédia à cet inconvénient par une soudure.)
0	1810.0	29.315	0.31	94.2	96.	+0.025	7	Grand fourneau d'essais. Chaleur *A* 0,4 *O*. (La fissure fit manquer les expériences suivantes, et il devint nécessaire de couper et de remplacer le bout du tube d'or. La capacité était alors 10,062, ou, en retranchant quelque chose pour la portion moins influencée par la chaleur, 10,03.)
1	1814.0	29.36	0 43	90.	90.	+0.040	8	Grand fourneau d'essais; chaleur orange-vif : l'expansion continuait : doute s'il n'y avait pas de l'humidité.
9	518.5	29.29	0.29	84.1	86.	+0.055	9	Dans l'eau bouillante.
0	1829.5	29.275	0.27	86.5	84.5	+0.062	10	Grand fourneau. Chaleur de pleine fusion.

DEUXIÈME SÉRIE.

1°. Le tub d'argent était alors garni d'un fil dont le volume était 0,611 pouc. L'extrémité de ce fil, entrant un peu dans le tube d'or, le diminuait d'environ 0,03 pouc.

2°. Le volume du tube d'or, étant de 0,415 pouc., demande, alors qu'il n'y a pas le contre-poids de l'effet produit par l'air du tube d'argent, qu'on introduise une correction, puisqu'il n'a point partagé la grande chaleur de la cornue dans le fourneau. J'ai donc, d'après mes expériences, estimé cette correction en divisant le tube en quatre compartimens :

Le premier contenant	0.185 ;	chauffé à 1200°, donne en dilatation	0.647 ;
Le deuxième	0.120	1120	0.394 ;
Le troisième	0.080	1000	0.246 ;
Le quatrième	0.030	900	0.086.
		Total...	1,373.

0.415 chauffés ensemble à 1600°, donneraient 1.785.
La quantité d'air froid chassé du tube proportionn. à 1.785, est 0.319;
et pour 1.373 0.290;
donnant une différence de 0.029,

qu'on doit déduire du gaz restant à chaque expérience, ou qui (cela revient au même) peut être retranchée de la capacité de la cornue et du tube tout ensemble; 10,062 — 0,03 — 0,029 = 10,003 ; en conséquence, 10,000 peut être en toute sûreté regardé comme le volume d'air pendant cette série-ci.

3°. La pesanteur spécifique, au commencement et à la fin de ces expériences, était :

le 24 sept. à 88°...0,911 ; le 11 juill. à 82°...0,9125, et la dernière estimation est employée pour la température de 80°, à laquelle, dans la série suivante, le poids de l'huile expulsée est toujours réduit.

IIme Série. N° 2.

Huile expulsée.	Baromètre avant.	Baromètre après.	Thermomètre avant.	Thermomètre après.	Ajustement de l'index.	Nos des expériences.	Notes prises lors des expériences.
gr. troy.	po. déc	déc.	deg.	deg.	pou. cub.		
1789.	29.25	0.35	83 3	89.	+0.012	11	Grand fourneau toujours employé. Chaleur blanche. Appareil placé la veille dans la moufle froide.
1590.	29.25	0.35	83.8	87.	.....	12	Même essai; au rouge-cerise.
1738.2	29.28	0.38	91.	89.7	—0.030	13	Huile laissée dans le tube de sûreté, sous une pression de 3 pouces pendant la nuit, de sorte qu'elle peut bien avoir absorbé une petite portion d'air.
1805.	29 38	0.375	89.8	92.5	+0.068	14	Bonne expérience. En se refroidissant, l'index revint presque exactement au point où il était d'abord.
1801.	29.28	0.39	90.	89.9	+0 033	15	Nouvel air du gazomètre. Forte chaleur.
489.	29.37	0.37	90.	91.	—0.021	16	Dans l'eau bouillante; tout le tube submergé.
1808.7	29.32	0.34	88.5	88.	+0.035	17	Forte chaleur; alors l'instrument fut placé brusquement dans la moufle chauffée au degré convenable.
1809.6	29.27	0.282	91.	88.2	+0.005	18	Feu modéré.
1816.2	29.28	0.27	91.8	94.9	+0.018	19	Second feu; un peu plus vif que le dernier.
1821.9	29.28	0.32	88.2	90.9	—0.060	20	
1814.	29.24	0.27	85.4	88.2	—0.012	21	
1836.2	29.29	0.285	85.7	88.8	+0.019	22	Forte chaleur.
1843.4	29.26	0.28	83.8	83.9	+0.069	23	Avant cette expérience, la cornue d'or avait été par inadvertance remplie de l'air humide de l'appartement. Hygr. 91°.
1787.2	29.29	0.27	86.6	91.	+0.033	24	Air sec du gazomètre; chaleur faible.
1813.4	29.20	0.21	82.9	83.6	0.000	25	Chaleur qui fondait l'argent.
1816.7	29.436	0.442	82.	85.	+0.025	26	Grande chaleur.
1795.7	29.405	0.43	83.7	86.5	+0.010	27	Argent non fondu, à côté de la cornue.
1820.	29.41	0.44	83.	85.5	—0.008	28	Feu plus vif.
1823.3	29.45	0.455	83.	84.3	+0.028	29	*Idem.*
1821.6	29.475	0.474	89.	91.4	0.000	30	Largement le point de fusion de l'argent. Air nouveau du gazomètre.

Quoique les séries d'expériences qui précèdent présentassent autant d'uniformité qu'on pouvait raisonnablement en attendre dans une matière si sujette à des irrégularités inévitables, je sentis encore le désir de me débarrasser de la petite correction admise pour la chaleur imparfaite du tube. Dans cette vue, je rouvris les tubes, et j'y adaptai cet épais fil d'or dont j'ai parlé dans une circonstance précédente. La capacité intérieure fut alors réduite à 9,7615 pouces cubes; et, d'après l'expérience dans l'eau bouillante, cette capacité paraît être très-exacte.

TROISIÈME SÉRIE.

Dates.	Huile expulsée.	Baromètre avant.	Baromètre après.	Thermomètre avant.	Thermomètre après.	Ajustement de l'index.	Nos des expériences.	Notes prises lors des expérience
	gr. troy.	po. cub.	déc.	deg.	deg.	pou. cub.		
Août 17	455 9	29.40	0.402	87.8	87.5	0.000	31	Dans l'eau bouillante. Instr ment en très-bon état.
18	1736.3	29.43	0.451	84.3	85.1	+0.025	32	Grand fourneau, un peu chaud que pour la fusion l'argent.
20	1735.6	29.472	0.480	83.	86.1	+0.051	33	Une petite partie d'air atm sphérique avait été joint l'air du réservoir à hu Bonne expérience.
21	1786.8	29 486	0.500	81.9	86.	—0.170	34	Pleine chaleur de moufle.
23	1695.5	29.43	0.44	82	86.3	—0.012	35	Petit fourneau; chaleur oran vif : argent non fondu.
25	.....	.....	.....	....	....	.....	36	Le cul de la cornue d'or fo à la température d'envi 40,90; une petite partie soudure d'argent avait été pliquée à la portion de nue qui ne résista pas.

Après cet accident, j'essayai de mettre la cornue encore en état de servir, en y ajoutant un nouveau cul avec aussi peu de soudure que possible. En effectuant ce

raccommodage, j'avais raison de craindre qu'une petite quantité de borax ne se fût introduite dans l'intérieur de l'instrument, et ne nuisît aux expériences subséquentes. Comme un accident arrive rarement seul, je fus aussi tourmenté par quelques gouttes d'huile qui, des tubes, avaient pénétré dans la cornue; converties sur-le-champ en gaz permanent, elles avaient produit un excès dans la quantité d'huile chassée du réservoir. Dans quatre expériences, l'excès fut d'environ 150 grains, et lors du refroidissement, la cause en fut évidente; mais j'eus de la peine à estimer l'exacte quantité du nouveau gaz engendré.

La capacité de la cornue réparée était 7,666.

QUATRIÈME SÉRIE.

Dates.	Huile expulsée.	Baromètre avant.	Baromètre après.	Thermomètre avant.	Thermomètre après.	Ajustement de l'index.	Nos des expériences.	Notes prises lors des expérien
	gr. troy.	po. déc.	déc.	deg.	deg.	pou. cub.		
Sept. 6	1841.1	29.575	0.580	86.3	88.7	—0.002	37	Forte chaleur.
7	1813.5	29 55	0.56	86.9	91.1	+0.035	38	Modérée et régulière.
7	1923.3	29.592	0.58	91.	94.8	+0.072	39	Très-forte chaleur. La dure au cul de la co avait évidemment ce mais il ne s'ensuivit au perte.
8	1848.4	29.54	0.54	88.	91.6	+0.028	40	Feu régulier.
9	1842.7	29.58	0.59	87.	89.7	+0.037	41	Au-dessous de la chaleur dinaire.
11	1900.8	29.49	0.49	87.	91.	+0.040	42	Feu vif; peut-être de engendré.
13	1867.8	29.38	0.398	87.	88.5	0.000	43	La soudure s'était en p fondue. Point de coula
14	1859.5	29.47	0.47	88.2	91.1	+0.015	44	Bonne expérience.
14	1852.5	29.48	0.48	89.2	92.9	+0.065	45	Air nouveau du gazom Point de coulage; fe peu vif.
17	859.2	29.41	0.40	87.	89.	+0.024?	46	Dans l'eau bouillante. C anomalie extraordinair raît avoir été occasi par une infiltration de peur aqueuse excessiven minime, au travers du veau joint; mais, en l' minant avec une pom air condensé, on ne vi cune fuite. Plus la co restait dans l'eau, plus l abondait; et quand l'ins ment était de nouveau mis au fourneau, l'huile pulsée montait seuleme 1200 ou 1300 grains, in de l'existence d'un cou imperceptible à une b température. Toute la s fut close par cette e rience.

Il reste maintenant à convertir les données présentées dans la table précédente en degrés du thermomètre ordinaire. Un seul exemple suffira pour expliquer la marche de ce calcul simple, quoique un peu long, et la table n° 2 qui suit, exposera les données fondamentales d'où sont déduits les résultats de chaque expérience.

Une ou deux corrections, pour la dilatation du réservoir en verre, et pour la faible quantité d'air contenue dans la partie extérieure de l'appareil, sont omises dans le calcul, comme difficilement appréciables : la température en *F* (*voy.* la fig.) peut n'avoir pas été toujours donnée avec exactitude, le thermomètre étant forcément suspendu en *F*. Nulle erreur due à cette cause ne pourrait excéder un degré, puisque la cloison annulait l'influence du fourneau, ou la distribuait d'une manière égale sur tous les objets liés au dehors avec l'appareil.

TABLE II.

N° de l'expérience.	Volum. d'air chassé après les correct.	Dimensions de la cornue d'or échauffée.	Expansion convertie en degrés à 0.375 p. 180°.	Température de l'air.	Chaleur du fourneau.	Chaleur par les coupelles pyrométriques.	REMARQUES.
	pou. c.	pou.cub.	degrés.	deg.	deg.		
1	7.472	10.410	1492	90	1582	nulle.	Chaleur orange.
2	7.559	10.430	1578	95	1673	nulle.	Orange vif.
3	7.106	10.370	1239	95	1334	nulle.	Chaleur rouge vif, presque orange.
4	7.643	10.442	1644	94	1738	nulle.	Orange vif; ne fondant pas entièrem l'argent.
5	7.775	10.465	1771	90	1861	A	Fils d'argent fondus.
6	7.620	10.440	1627	91	1718	A	Peut-être un peu moins.
7	7.901	10.480	1917	94	2011	Ao,4*O*	
8	7.978	10.470	2011	90	2101	nulle ?	Air humide. }
9	2.300	10.032	144	84	228	. . .	Id. } (Ces trois rejetées).
10	8.057	10.499	2112	86	2198	Ao,2*O*	Id. }
11	7.717	10.460	1727	84	1811	A	
12	6.876	10.350	1110	84	1194	. . .	Chaleur entièrement rouge.
13	7.566	10.430	1579	91	1670	Ao,1*O*	Rejetée. — De l'air s'échappa peut-é pendant la nuit.
14	7.859	10.475	1863	90	1953	Ao,2*O*?	Coupelle pyrométrique non employé mais indiquée par aperçu.
15	7.851	10.475	1863	90	1953	Ao,3*O*	Air nouveau.
16	2.100	10.030	128	88	216	. . .	Doute sur la cause à laquelle l'excès p être attribué.
17	7.911	10.480	1930	88	2018	Ao,2*O*?	
18	7.915	10.480	1934	90	2024	Ao,2*O*	Coupelle pyrométrique au cul de la cor Ao,3*O*.
19	7.830	10.470	1835	92	1927	Ao,1*O*?	
20	7.810	10.470	1812	88	1900	Ao,1*O*?	
21	7.836	10.470	1845	85	1930	Ao,1*O*	
22	7.936	10.490	1959	86	2045	Ao,3*O*	Pyromètre; sur le derrière Ao,4*O*, su devant Ao,2*O*.
23	8.094	10.500	2166	84	2250	Ao,2*O*	Air humide rejeté.
24	7.712	10.460	1713	87	1800	A	Air sec. — Feu sans force.
25	7.864	10.475	1875	83	1958	A	Derrière, Ao,15*O*.
26	7.838	10.470	1792	82	1874	Ao,1*O*	
27	7.769	10.465	1773	84	1857	A	Rarement aussi haut.
28	7.863	10.475	1875	83	1958	Ao,2*O*	
29	7.923	10.490	1945	83	2028	Ao,2*O*	
30	7.866	10.475	1877	89	1966	Ao,1*O*	

e de la Table II.

Volum. d'air chassé après les correct.	Dimensions de la cornue d'or échauffée.	Expansion convertie en degrés à 0.375 p. 180°.	Température de l'air.	Chaleur du fourneau.	Chaleur par les coupelles pyrométriques.	REMARQUES.
. cub.	pou.cub.	degrés.	deg.	deg.		Toute la cornue et le tube plongés dans l'eau bouillante.
·979	9·792	124.3	87,7	212	. . . .	Peut-être ces trois-ci sont-elles toutes un peu trop faibles ; car la partie de la cornue près du tube doit avoir été moins chauffée que le reste, et l'on n'a fait aucune correction ; la différence cependant doit être très-petite.
.518	10.190	1701	88	1789	A	
.538	10.190	1721	86	1807	A	
.524	10.190	1708	86	1794	nulle.	
.819	10.121	2015	89	2104	A	L'incertitude qui règne dans cette série d'expériences doit faire rejeter les températures qui en résultent.
.360	10.172	2993	95	3088	A	Dans les nos 39 et 42, il se forma évidemment du gaz ; et, en brisant l'instrument, on trouva l'intérieur des tubes couvert d'huile et de borax vitrifié.
.989	10.150	2261	91	2352	A	
.993	10.150	2268	90	2358	A	
.218	10.170	2674	91	2765	A 0,40	
.088	10.158	2426	88	2514	A 0,70	
.037	10.154	2339	88	2427	A 0,20	
.042	10.156	2348	89	2437	A 0,25	

Les résultats moyens peuvent être ainsi exprimés :

Chaleur toute rouge.	1200 Fah. = 649° cent.	
Idem orange.	1650 Fah. = 899° cent.	
Fusion de l'argent.. ou 999° cent.	1830 F.	Daniell, 2233°. Wedgwood, 4717°.
Argent avec $\frac{1}{10}$ d'or.	1920 Fah. = 1048° cent.	
Argent avec $\frac{1}{4}$ d'or..	2050 Fah. = 1121° cent.	

Exemple d'un calcul de température tiré de la Table I.

27 juillet 1826. — 21e Expérience.

Poids de l'huile à la température de 80°, 1814.0 grains.			log. 3.2586373
Correct. pr le barom.	29°.24 / 29 .27	différence des logarithmes ·	+0.0004453
Correct. pr le therm.	85 . 4 / 88 . 2	log. vol. air 0.9763879 / 0.9737043 diff.	—0.0026836
Constante pour la pesanteur spécifique de l'huile · · · · · · 0.9125 · · · · · · · · · ·		1.9602329	— 2.3623171
Constante nombre de grains d'eau par pou. cub. 252.397 · · · · · · · · · · · ·		2.4020842	
Résultats. Vol. exact d'air expulsé à 85°4=7.8358 pouc. cub.			0.8940819
Volume de la cornue · · · · ·		10.0000	
Résidus gazeux dans la cornue chauffée ·		2.1642	0.3352974
Correction pour la variation de pression barométrique · ·			— 0.0004453
Résidus gazeux exacts · · · · · · · · · · · · · ·		2.1620	0.3348521
Expansion de l'or à 1950° sur 10 pou. cub.		=0.470	1.0199467
			1.
Donc comme 2.1620 : 10.47 : : 10 : au vol. des gaz, si tous étaient chauffés		=48.428	1.6850946
à déduire		— 10.000	
Résultats. Quantité de l'expansion en pou. cube · · · · · · · · · · · ·		38.428	1.5846478
Constante pour l'expansion gazeuse	0.375 · · · · ·	1.5740313	+1.6812412
Constante pour 180° de Fahr.		2.2552725	
		1844.6	3.2658890
		+ 85.4	
Température du fourneau en degrés de Fahr ·		1930.0°.	

Ici, je termine le détail de mes expériences; je les crois assez dignes de confiance pour garantir l'exactitude d'une réduction, dans les tables, du point de fusion

de l'argent pur, d'au moins 400 deg. Fahr. au-dessous de l'indication de M. Daniell ; quoiqu'elles montrent d'une manière incontestable la supériorité de la table thermométrique de ce savant sur celle de M. Wedgwood.

Qu'on ne puisse attendre du thermomètre à air des indications parfaitement concordantes, c'est ce que reconnaissent facilement tous ceux qui ont observé attentivement le manomètre à haute pression du sympiézomètre. A de hautes températures, une très-petite différence dans la quantité d'air expulsé produit un changement considérable dans la chaleur correspondante ; et le thermomètre à air a le désavantage de devenir moins sensible à chaque accroissement de chaleur : car la portion qui est expulsée du réservoir échauffé doit nécessairement être refroidie jusqu'à un point connu avant de pouvoir être mesurée. La substitution d'un réservoir d'huile ou de mercure à un simple tube gradué, est essentielle lorsque l'instrument doit être mis brusquement dans le feu, puisque le mouvement rapide d'une colonne de liquide dans un tube l'en ferait sortir, en laissant l'intérieur tapissé d'une espèce de pellicule muqueuse si la colonne était d'huile, ou, si la colonne était de mercure, y frayerait un passage à l'air. Le réservoir que j'ai employé était égal à un tube de 50 pieds de long, et de même calibre que le tube *G*.

Pour obvier à l'incertitude de l'augmentation de la cornue *A*, j'ai construit un appareil pour soumettre la dilatation de l'or et des autres métaux à une mesure exacte ; mais, comme je n'ai pas encore terminé mes expériences, j'en ferai l'objet d'un autre Mémoire.

Du *Pyrophosphate de soude; sel d'une nouvelle espèce, formé par l'action de la chaleur sur le phosphate de soude.*

Par Mr Th. Clark.

(*Edimburgh Journal of science*, n° 14.)

Le phosphate d'argent est, d'après MM. Thomson et Berzelius, un sel insoluble et jaune, produit en mêlant les solutions aqueuses de phosphate de soude et de nitrate d'argent. Il est très-bien connu que ces deux chimistes distingués diffèrent beaucoup d'opinion sur la composition des phosphates en général; mais, quant au phosphate jaune d'argent, ils ont donné tous les deux des analyses qui sont presque conformes. J'ai donc pensé qu'il serait possible de décider le point en litige, en partant de celui sur lequel les parties sont d'accord, en trouvant la proportion des sels nécessaires pour se décomposer réciproquement, et celle du précipité obtenu, et en faisant quelques expériences nouvelles.

Ayant, dans cette intention, commencé une série d'expériences, je parvins bientôt à un phénomène inattendu, et je me trouvai engagé dans de nouvelles recherches dont je crois le résultat d'assez grande importance pour le mettre sans délai sous les yeux des chimistes. En mêlant les solutions de nitrate d'argent et de phosphate de soude, je ne fus pas peu surpris d'obtenir un précipité blanc au lieu d'un précipité jaune; quoique MM. Thomson et Berzelius disent avec certi-

tude avoir obtenu un précipité jaune, et que moi-même je l'eusse toujours obtenu de cette couleur. La question fut de savoir par quelle raison le précipité était blanc au lieu d'être jaune.

Comme j'avais pris des soins infinis pour purifier le phosphate de soude par des cristallisations répétées, ma conjecture naturelle fut de penser que ce sel, dans son état ordinaire, contient quelque impureté qui occasionne la couleur jaune. Pour prouver la vérité de cette conjecture, je fis tomber quelques gouttes d'une solution de phosphate de soude du commerce dans celle de nitrate d'argent; le précipité fut jaune. Mais lorsque, pour faire la contre-épreuve, je fis tomber quelques gouttes d'une solution de phosphate purifié dans le nitrate d'argent, j'obtins aussi, à ma surprise, un précipité jaune. Les mêmes résultats eurent lieu en faisant tomber quelques gouttes du nitrate d'argent dans les dissolutions de phosphate de soude pur, ou de celui du commerce.

Telles furent les expériences qui m'indiquèrent la circonstance qui pouvait produire un précipité blanc. Pour éviter toute incertitude dans mes expériences, quant à la quantité de phosphate sec, je m'étais servi d'un phosphate de soude séché à une chaleur rouge; c'était la solution de ce dernier sel qui avait produit le précipité blanc; tandis que c'était une solution de phosphate cristallisé qui avait produit le précipité jaune. Pour être bien sûr que c'était la chaleur qui avait produit ce changement, je partageai un cristal de phosphate purifié en deux parties : l'une fut dissoute dans l'eau; l'autre, d'abord séchée, fut chauffée à une chaleur rouge, et ensuite dissoute dans l'eau. Lorsque les

dissolutions furent mêlées au nitrate d'argent, celle qui contenait le cristal non desséché produisit un précipité jaune, et celle qui contenait le cristal séché produisit un précipité blanc. Quoique le cristal de phosphate eût été purifié, cette purification n'est pas nécessaire pour le succès de l'expérience. Le phosphate du commerce donne le même résultat, de sorte que chacun peut vérifier cet effet curieux, et jusqu'ici inaperçu que produit la chaleur.

Il fut évident que, si la couleur jaune était produite par une impureté, celle-ci devait être de nature à pouvoir être chassée par la chaleur. J'avais donc résolu de soumettre le phosphate de soude à une chaleur rouge, et de faire passer les vapeurs qui pourraient en provenir par une solution de nitrate d'argent, lorsque je remarquai une nouvelle circonstance, qui prouva que le changement provenait de quelque chose de plus que de la présence d'une légère impureté.

Si on ajoute à une solution de phosphate de soude non séché, une solution de nitrate d'argent aussi longtemps qu'il se produit un précipité, on obtient un liquide qui a une action acide sur les couleurs végétales; mais si on essaie la même expérience avec du phosphate séché, qui donne un précipité blanc, on obtient un liquide dont l'action est neutre. La raison pourquoi le précipité jaune laisse surnager un liquide acide, est que le phosphate d'argent contient plus d'oxide que celui de soude (d'après M. Thomson, un septième, et d'après M. Berzelius, une moitié de plus). Quand cet excès de base abandonne les dissolutions qui sont neutres, elles doivent devenir acides; mais le précipité blanc, qui laisse

une liqueur neutre, doit ou contenir une moindre quantité d'argent, ou provenir d'un phosphate de soude qui contenait moins de soude. En tout cas, le sel qui produit le précipité blanc avec le nitrate d'argent ne pouvait être le même que celui qui produit le précipité jaune. Je crus donc qu'une chaleur rouge avait produit une altération dans les parties constituantes du phosphate de soude.

Pour trouver une preuve plus évidente de cette altération, je fis l'essai de sécher et chauffer au rouge environ une livre de phosphate de soude. La chaleur ne fut pas assez grande pour faire couler le sel; quoique plus tard dans mes expériences ultérieures, la chaleur fût poussée ordinairement jusqu'au point de fusion : ce sel, qui avait été séché et chauffé au rouge, fut dissous dans l'eau, concentré et abandonné à la cristallisation. J'obtins ainsi un groupe abondant de cristaux évidemment différens dans leur forme du phosphate de soude ordinaire. Je m'abstiens cependant de donner une description de leur forme, parce qu'elle a été entreprise par M. Haidinger, qui mérite particulièrement la reconnaissance des savans de ce pays, pour s'être dévoué à la cristallographie, dans un temps où cette science est neuve pour les efforts du génie, et destinée, par des succès, à prendre une place élevée dans le rang des autres sciences. Les cristaux furent de nouveau dissous dans l'eau, et produisirent un précipité blanc par le nitrate d'argent. Ils n'étaient pas, à beaucoup près, aussi solubles dans l'eau que le phosphate ordinaire; ils ne contenaient que les deux tiers de l'eau de cristallisation des cristaux ordinaires; ils ne devinrent pas troubles à leur

surface par leur exposition à l'air, comme le phosphate ordinaire; ils avaient une action alcaline sur les couleurs végétales, qui se manifestait au goût, mais ils ne produisaient pas de froid sur la langue. Les eaux-mères de ces cristaux furent évaporées et cristallisées jusqu'à ce que toute la liqueur fût convertie en cristaux. Dans tous ceux-ci, je ne pus découvrir aucun cristal du phosphate commun, et le dernier groupe de cristaux contient seulement quelques autres sels de soude, comme si la cristallisation avait eu lieu sans calcination préalable.

Il fut évident que, par la seule exposition à une chaleur rouge, il s'était formé un nouveau sel. J'appellerai provisoirement ce sel *pyrophosphate* de soude; il sera peut-être bon de conserver ce nom jusqu'à ce que tous les doutes sur la vraie composition de ce sel soient dissipés.

La question était actuellement de savoir si le phosphate de soude perdait ou acquérait quelque partie constituante en devenant pyrophosphate? Je fus dirigé dans la suite de mes recherches par une remarque dont je n'ai pas encore parlé.

J'avais bientôt trouvé que le phosphate de soude pouvait supporter une grande chaleur sans être converti en pyrophosphate. La température du bain de sable que j'avais employé était à peu près celle de la fusion du plomb, ou de la volatilisation du mercure; et cependant le phosphate, séché à cette chaleur, produisit toujours un précipité jaune. Pour cette raison, je me proposai de voir d'abord quelle quantité d'eau était chassée par cette chaleur, et ensuite quelle serait la diminution de poids en chauffant jusqu'à une chaleur rouge.

Pour avoir, autant que possible, des résultats uniformes, je choisis des cristaux bien formés, entiers et purs. Le sel, après avoir perdu son eau de cristallisation par la chaleur du bain de sable, perdit régulièrement de son poids par la chaleur rouge. Voici le résultat de trois expériences, en prenant 1 pour le poids des cristaux.

	1	2	3	moyenne.
Eau perdue par le bain de sable.....	0.6168	0.6170	0.6164	0.6167
Perte, par la chaleur rouge.....	0.0250	0.0247	0.0247	0.0248
Phosphate desséché obtenu.....	0.3582	0.3583	0.3589	0.3585.

Dans ces expériences, le phosphate produisit régulièrement un précipité jaune après la chaleur du bain de sable, et un précipité blanc après la chaleur rouge. Il fut donc reconnu qu'en devenant pyrophosphate, le phosphate de soude perd de son poids. Quelle est la matière qui est perdue?

Pour déterminer ce point important, j'ai séché une quantité de phosphate à la chaleur la plus élevée du bain de sable; il précipitait encore en jaune le nitrate d'argent. J'introduisis 23,45 grains de ce sel dans une cornue en verre que j'exposai à la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin, qui fut assez forte pour fondre le verre. J'attendais avec grande attention un produit gazeux; mais, à la fin de l'expérience, je n'aperçus sous le récipient qu'une augmentation de 0,1 de pouce, probablement d'air atmosphérique; quantité si petite, que je

crus pouvoir l'attribuer à une origine accidentelle (1) et ne pas devoir m'en occuper. Mais j'obtins un autre produit qui ne devait pas être attendu d'après le changement d'état qu'éprouvait le phosphate. Dans le petit tube s'amassèrent de petites gouttes d'un liquide, qui, après avoir été examiné, fut reconnu pour n'être autre chose que de l'eau ; elle avait un léger goût de brûlé, mais n'avait aucune action sur les couleurs végétales. Le sel qui, avant d'être calciné, donnait un précipité jaune, en donna un blanc maintenant ; et une partie en ayant été soumise à une haute chaleur dans un creuset de platine, n'éprouva aucune diminution de poids.

Les 23,45 grains de phosphate de soude séché au bain de sable ont perdu, par la calcination dans la cornue, 1,46 grains. Nous avons vu qu'une partie de phosphate de soude cristallisé perd, par la chaleur du bain de sable, 0,6167 d'eau, et laisse 0,3833 de phosphate séché. Le résultat de l'expérience est donc :

Phosphate séché dans la cornue...	21.99	0.3588
Eau chassée par cette opération....	1.46	0.0245
	23.45	0.3833.

(1) La petite cornue avec son contenu avait été pesée, le soir, avant l'expérience. Le sel étant poreux, je pense qu'il est probable qu'il avait absorbé, dans cet intervalle, la quantité d'un 0,1 pouce d'air. Cette absorption, du reste, n'a aucune influence sur le poids trouvé, parce que la substance ne fut pesée qu'après lui avoir laissé suffisamment de temps pour refroidir, soit après la chaleur du bain de sable, soit après l'application de la flamme à la cornue.

Ce résultat est assez d'accord avec celui des expériences antérieures, pour ce qui regarde l'action de la chaleur rouge.

Eau chassée au bain de sable.....	0.6167
Perte par la chaleur rouge.....	0,0248
Phosphate de soude sec.....	0.3585
	1.0000.

Mais quoiqu'il fût maintenant établi que les cristaux ordinaires du phosphate de soude ne peuvent être privés d'une partie de leur eau (0,0248) autrement que par l'application de la chaleur rouge, cependant il restait encore à décider, si le pouvoir de retenir cette portion d'eau appartenait aussi au pyrophosphate de soude cristallisé.

Pour déterminer ce point, je soumis des cristaux entièrement purs de pyrophosphate de soude au même traitement que le phosphate ordinaire, c'est-à-dire, je les exposai à la même chaleur du bain de sable et à la même chaleur rouge, en notant la diminution du poids dans chaque expérience.

	1	2	moyenne.
Eau chassée par le bain de sable.....	0.4061	0.4065	0.4063
Eau chassée par la chaleur rouge.....	0 0011	0.0007	0.0009
Pyrophosphate resté sec..	0.5928	0.5928	0.5928.

Or, 0,0009 d'eau sur 0,5928 de pyrophosphate ne sont pas entièrement 0,0006 sur 0,3585; mais 0,3585 retinrent 0,0248 d'eau dans la même expérience, lorsque les cristaux du phosphate ordinaire furent soumis à

la chaleur rouge après avoir été exposés à celle du bain de sable.

Il paraît donc établi que le phosphate de soude, aussi long-temps qu'il se redissout dans l'eau sans changer de propriétés, retient 0,0248 (ou peut-être 0,0248 — 0,0006, c'est-à-dire, 0,0242 d'eau) qu'il ne retient pas quand il est converti en pyrophosphate.

Avant de pouvoir considérer avec utilité le rôle probable que joue cette partie d'eau, qui n'est expulsée que par une chaleur rouge, il sera nécessaire de considérer la quantité d'eau contenue dans les cristaux de phosphate ou ceux de pyrophosphate de soude, d'après la théorie atomistique. J'ai déjà parlé des différences entre M. Thomson et Berzelius relativement à la composition des phosphates. Je n'entre point dans une explication sur le fond de ma propre opinion, parce que ce serait anticiper sur ce que je dois traiter en détail. Pour le moment, je me contente donc d'exprimer simplement ma conviction que, pour la composition des phosphates, l'évidence est du côté de M. Berzelius (1). D'après ses tables, le poids de l'atome du phosphate sec est 16,741; cette quantité contenant 7,0 d'oxigène, dont 5,0 dans l'acide phosphorique, et 2,0 dans la soude. Le lecteur attentif peut facilement observer que ce phosphate correspond à ce que j'ai appelé le pyrophosphate sec.

Je considérerai d'abord l'eau contenue dans les cristaux de pyrophosphate de soude, parce que sa quantité

---

(1) Depuis que ceci a été publié, M. Thomson a reconnu 4.5, au lieu de 3.5, pour le poids de l'atome de l'acide phosphorique, le poids de l'atome d'oxigène étant compté pour 1.

contenue dans ce sel est moins susceptible d'être mise en doute ; et après je considérerai l'eau contenue dans le phosphate de soude cristallisé.

Cristaux de pyrophosphate de soude.

J'ai donné plus haut deux expériences dans lesquelles j'avais trouvé que des cristaux de ce sel durs et bien formés perdaient 0,4072 d'eau. Je fis encore une expérience avec des cristaux plus tendres, qui furent pulvérisés et séchés dans du papier à filtre. La perte fut 0,4059.

	1	2
Pyrophosphate de soude sec...	16.741	16.741
Eau.....	11.521	11.438.

La première quantité d'eau contient 10,24 d'oxigène, et la seconde 10,17 ; de sorte qu'il est probable que ce sel contient 10 atomes d'eau.

Cristaux de phosphate de soude.

L'eau contenue dans ce sel a déjà été examinée ; mais le phosphate contient beaucoup d'eau interposée entre les cristaux, et cette eau est une source de difficultés, parce qu'on ne peut pas pulvériser et sécher ces cristaux sans courir le risque de perdre de l'eau par efflorescence. Je mis quelques cristaux dans un mouchoir de soie et les pulvérisai avec un marteau en bois, les séchant avec le mouchoir : cependant un quart des cristaux ne fut pas pulvérisé. J'ai examiné l'eau dans une expérience où le sel avait été traité de cette manière, et où il était évident que quelque eau interposée avait

échappé à la dessiccation préalable. Je fis deux autres expériences où le sel avait été pulvérisé et séché dans du papier à filtre, et où il y avait chance d'efflorescence. Tels furent les résultats :

	Cristaux entiers.	Pulvérisés dans le mouchoir.	Pulvérisés dans du papier.
Pyrophosphate de soude..	16.741	16.741	16.741
Eau chassée par la chaleur rouge.....	1.158	1.188	1.112
Idem par le bain de sable.	28.786	27.305	26.803.

L'oxigène dans l'eau chassée par la chaleur rouge est 1,03 — 1,05 — 0,99 ; terme moyen 1,024. Le résultat cherché doit évidemment être 1,0. L'eau chassée par le bain de sable contient en oxigène,

25,59 — 24,27 — 23,83.

Mais comme la première quantité contient de l'eau interposée, et que la seconde en contient aussi quoique moins ; que, dans la troisième, il y a plutôt manque qu'excès d'eau, nous devons conclure que la vérité est entre la seconde et la troisième quantité. Dans cette supposition, la quantité d'oxigène doit être 24,0 ; ainsi, sans comprendre l'eau interposée, 1 atome de phosphate de soude cristallisé contient 25 atomes d'eau, dont 24 peuvent être chassés par la chaleur du bain de sable ; mais le dernier seulement par une chaleur rouge. En abandonnant ce dernier atome d'eau, le phosphate de soude devient pyrophosphate.

Comment devons-nous considérer cette dernière partie d'eau ? Est-elle en combinaison avec le sel, comme les autres atomes d'eau de cristallisation ? Est-elle en com-

binaison avec la moitié de la soude, en formant avec elle un hydrate? ou est-elle combinée avec l'acide? Quoiqu'on puisse séparer du phosphate de soude un dernier atome d'eau, il n'est pas nécessaire de supposer qu'il existe dans le sel. Il se pourrait que ce sel contînt seulement les élémens de cette eau, c'est-à-dire, un atome d'oxigène et un atome d'hydrogène, et que l'eau ne fût pas seulement séparée, mais aussi produite par l'action de la chaleur; de la même manière que nous savons que le nitrate d'ammoniaque se réduit par la chaleur en oxide d'azote et en eau, quoiqu'il ne contienne aucun de ces corps. Enfin les atomes d'oxigène et d'hydrogène que le phosphate de soude ordinaire contient en sus, doivent-ils être attribués au sel, à sa base ou à son acide?

Voilà des questions auxquelles on ne pourra répondre qu'avec une série d'expériences plus étendue.

Si nous ne considérons autre chose que la différence de l'action de la chaleur sur le phosphate et sur le pyrophosphate cristallisés, il y aurait une forte présomption de penser que le dernier atome d'eau qui ne se sépare que par l'application d'une chaleur rouge, n'est point de l'eau de cristallisation en combinaison avec le sel, mais plutôt de l'eau où ses élémens combinés avec l'acide ou la base. Mais je fis quelques expériences sur un autre sel qui ne sont pas favorables à cette supposition.

Les recherches de MM. Berzelius et Mitscherlich ont bien établi que les arséniates sont semblables aux phosphates dans leur composition, leurs propriétés, et même leur forme. Je fus donc engagé à essayer si je pouvais opérer un changement dans la composition de l'arséniate de soude par la chaleur rouge, tel que celui

qui avait eu lieu d'une manière si extraordinaire dans le phosphate. Les phénomènes furent les mêmes, mais les effets bien différens; car l'arséniate de soude, chauffé comme le phosphate dans un bain de sable, perdit, comme lui, toute son eau de cristallisation, excepté une partie qui ne put être chassée que par une chaleur rouge; mais la solution de cet arséniate chauffé au rouge, et même jusqu'au point de fusion, ne produisit pas de précipités différens; et, en l'abandonnant à la cristallisation, j'obtins de nouveau les anciens cristaux, qui eurent la même propriété de retenir une dernière portion d'eau en les chauffant au bain de sable. Or, ceci fait paraître probable que l'arséniate et le phosphate de soude possèdent la même propriété de retenir un atome d'eau jusqu'à l'application de la chaleur rouge; et que cette chaleur opère sur le phosphate encore un autre changement, qu'elle n'opère pas sur l'arséniate. Dans cette manière de voir, l'expulsion du dernier atome d'eau du phosphate de soude ne serait pas la cause du phosphate de soude en pyrophosphate; mais cette expulsion et ce changement seraient deux effets indépendans l'un de l'autre produits au même instant par la chaleur.

Pouvons-nous, dans ce cas, concevoir que la chaleur rouge ait produit un changement fondamental dans la composition et les propriétés du phosphate de soude, sans y ajouter ni en retrancher aucune partie constituante? Ceci me paraît au moins compréhensible, et je vais dire comment. Un composé quelconque, comme on admet généralement, contenant un atome de soufre et un atome de sodium, uni avec de l'oxigène dans une proportion moindre que le sulfate de soude, peut être converti,

par la chaleur, en sulfate de soude et sulfure de sodium. De cette manière, le sulfite de soude forme, par la chaleur, du sulfate avec les trois quarts du soufre, les trois quarts du sodium et la totalité de l'oxigène, et des sulfures avec le dernier quart du soufre et de sodium. Si on dissolvait dans l'eau ce sulfate et ce sulfure, on pourrait probablement les séparer par la cristallisation; mais on pourrait au moins concevoir la possibilité que ce sulfate et ce sulfure restassent en combinaison formant une espèce de sel cristallisable. Dans ce cas (en ne prenant point d'eau en considération), une chaleur rouge, sans altérer le poids du sulfite, produirait un sel dont la solution montrerait de nouvelles propriétés, et produirait des cristaux d'une nouvelle forme. Ne peut-on admettre que la chaleur rouge puisse produire un effet analogue sur le phosphate de soude?

Cependant je répète que la composition du pyrophosphate de soude doit être soumise à des recherches plus étendues qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, surtout pour ce qui regarde l'effet de la chaleur sur les sels. Je suis obligé, par d'autres occupations, à abandonner pour quelques mois mes recherches expérimentales; mais je puis espérer que ce sujet étendu et intéressant que j'ai le bonheur de faire parvenir à la connaissance des chimistes, sera bientôt repris et poursuivi avec zèle par d'autres.

D'autres altérations semblables à celles que je viens de traiter seront certainement remarquées de temps en temps, aujourd'hui que les recherches chimiques se multiplient sans exemple; mais il vaut mieux rechercher

ces sortes de découvertes que les attendre : on foule aux pieds les mines d'or, et on les ignore si on ne les cherche.

Analyse *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 4 mai 1829.

Pièces manuscrites reçues dans la séance. Lettre de M. Roulin sur des tremblemens de terre observés en Amérique ; Mémoire sur la théorie du mouvement de la chaleur dans les polyèdres, par M. Lamé; Paquet cacheté déposé par le Dr Gaillon ; Mémoire sur la distribution des mariages, des naissances et des sexes dans les divers mois, par M. Girou de Buzareingues ; Notice géologique sur divers objets trouvés dans des fouilles à Marseille ; Traité historique et pratique sur l'aliénation mentale dans les animaux inférieurs à l'homme, par M. Pierquin ; Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des fluides, par M. Cauchy.

M. Frédéric Cuvier, au nom d'une commission, rend compte du travail présenté par M. Villermé, sur la distribution par mois des conceptions et des naissances de l'homme.

Il résulte, entre autres choses, du travail de M. Villermé, que les mois dans lesquels il y a le plus de naissances se présentent dans l'ordre suivant : février, mars, janvier, avril, novembre et septembre, ce qui reporte les conceptions aux mois de mai, juin, avril, juillet,

février et mars. L'équinoxe d'automne est l'époque du moindre nombre de conceptions. Très-peu de femmes conçoivent dans les premières semaines de leur union. Les années de disette et le carême exercent sur les conceptions des influences pareilles.

M. Cordier rend un compte favorable des efforts qu'ont faits les officiers de la Chevrette pour contribuer aux progrès de la géologie.

M. Daussy lit un Mémoire sur les positions géographiques du Kaire, d'Alexandrie et de quelques autres points de la Méditerranée.

La Section d'économie rurale présente en comité secret la liste suivante de candidats pour la place de correspondant actuellement vacante : MM. John Sinclair; Gasparin; Bonafous; Baron de Voght; Crud; Bigot de Morogues et Hartig.

Séance du lundi 11 *mai.*

Pièces manuscrites. Nouveaux Mémoires sur des encres indélébiles, adressés par le Garde des sceaux; Paquet cacheté de M. Vellot; Lettre sur divers objets de physique, par M. Dos Rios y Souza; Recette d'un parement propre à maintenir l'humidité des fils dans la fabrication des toiles; Nouvelle lettre de M. Baudelocque sur les moyens d'arrêter les hémorrhagies utérines; Mémoire de M. Destrem sur la caverne à ossemens de Bize en Languedoc; Paquet cacheté d'un anonyme (présenté par M. Duméril), contenant des expériences qui constatent la guérison radicale d'une certaine maladie.

M. D'Urville lit une Relation abrégée de son voyage.

On procède au scrutin pour la nomination d'un correspondant : M. Gasparin obtient 26 voix; M. Sinclair, 17, et M. Bonafous, 5.

Séance du lundi 18 *mai.*

Pièces manuscrites. Mémoire sur l'intégration des équations aux différences partielles ; Lettre de M. Ternaux relative aux silos qu'il avait construits à Saint-Ouen ; Lettre de M. Deleau sur le lieu où se forme la parole ; Lettre de M. Heurteloup sur une canule de gomme élastique destinée à empêcher les urines de s'infiltrer après l'opération de la taille par le haut appareil ; Paquet cacheté de M. Jules Pinot.

M. Dulong lit le Mémoire que nous avons publié dans le Cahier précédent sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.

L'Académie s'est ensuite occupée des prix à décerner et de ceux qu'elle doit proposer. (Nous avons déjà donné les programmes.)

Séance du lundi 25 *mai.*

Pièces manuscrites. Deux Mémoires de M. Suremain Misseri, sur la théorie mathématique de la musique ; un ouvrage de M. Coriolis, sur la théorie des machines ; une Note de M. Cottereau, sur un cas de phthisie guéri par le chlore ; un Mémoire de M. Sturm, sur la résolution des équations numériques ; des Recherches algébriques de M. Evariste Galois.

M. Geoffroy Saint-Hilaire présente le portrait d'un monstre qui existe maintenant à Turin, et qui se com-

pose de deux filles distinctes depuis la tête jusqu'à la ceinture, tandis qu'il n'y a pour les deux qu'un bassin et deux jambes. Le même membre lit un Mémoire sur un nouveau produit de l'espèce humaine qui s'est régulièrement développé pendant les quatre premiers mois de la grossesse, et sur le concours des circonstances qui en ont fait un monstre, né à terme, sans cerveau et sans boîte cérébrale.

M. Cuvier fait un rapport très-favorable sur les 4me et 5me Mémoires de géologie adressés à l'Académie pendant le voyage de l'Astrolabe, par MM. Quoy et Gaymard.

M. Duméril rend un compte avantageux d'un Mémoire sur les monstruosités, présenté par M. Le Sauvage, professeur à Caën.

M. Puissant rend un compte verbal de la première livraison de l'atlas topographique du département du Puy-de-Dôme, par M. Busset.

L'Académie a entendu ensuite le Mémoire de M. Savart, que nous avons déjà publié, sur la structure des métaux, et un Mémoire de M. Cauchy sur l'équilibre et le mouvement des fluides.

Séance du lundi 1er juin.

Pièces manuscrites. Lettre de M. Olbers, qui remercie l'Académie à l'occasion de sa nomination comme associé; Description d'un nouvel instrument de chirurgie, le cystotome suspenseur, par M. Tronchon; Théorie des vibrations, et son application à divers phénomènes de physique, par M. le baron Blein; un paquet cacheté de M. Amussat; un Mémoire sur la

théorie des équations, de M. Sturm ; un Théorême sur le mouvement de la chaleur dans les sphères, par le même géomètre ; des Recherches sur les équations algébriques du premier degré, par M. Gallois ; une Lettre de M. Virey, sur l'élévation spontanée dans l'air des araignées fileuses.

M. Navier lit un Mémoire sur l'écoulement des fluides élastiques dans les vases et les tuyaux de conduite.

M. Straus lit l'extrait d'un travail qu'il a fait sur l'anatomie de l'araignée aviculaire.

Le reste de la séance a été consacré à l'examen des pièces envoyées au concours pour les prix Monthyon. Nous avons déjà publié les résultats de cet examen.

Séance du lundi 8 juin.

Pièces manuscrites. Paquet cacheté de M. Ségalas ; Traité sur l'emploi de l'air atmosphérique dans le diagnostic, le pronostic et le traitement des maladies de l'oreille moyenne, par M. Deleau ; Mémoire sur une nouvelle manière de trouver les longitudes, par M. Devoulx ; deux nouvelles Démonstrations de la réalité des racines des équations transcendantes auxquelles conduisent plusieurs questions de physique-mathématique ; un paquet cacheté de M. Cauchy ; un Mémoire sur les creusets réfractaires, par M. Boyer, fabricant de porcelaine ; un Mémoire de M. Marcel de Serres, sur une caverne à ossemens fossiles du département des Pyrénées orientales.

M. Latreille, au nom d'une commission, fait un rapport très-favorable sur la Monographie des crustacés amphipodes, de M. Milne Edwards.

M. Arago annonce la perte irréparable que l'Académie vient de faire dans la personne de sir H. Davy.

On reprend la discussion sur les prix Monthyon.

Séance du lundi 22 juin.

Pièces manuscrites. Lettre à Ariste sur la théorie des croix célestes en général, et sur la croix de Migné en particulier, par M. Clos; Dessins exécutés par M. Sainson pendant le voyage de M. d'Urville; Description d'appareils concernant des phares mobiles, par M. Castéra; une Lettre par laquelle M. Dutrochet annonce qu'il a découvert qu'une colonne d'eau capillaire conduit très-mal l'électricité.

L'Académie apprend avec douleur la mort d'un de ses membres les plus illustres, le Dr Thomas Young, et celle de M. Abel, jeune géomètre de Christiania, qui donnait les plus grandes espérances.

M. Magendie annonce que M. Leroux, pharmacien, vient de découvrir dans le saule deux substances analogues à la quinine et à la cinchonine.

M. Navier, au nom d'une commission, rend un compte très-favorable du nouvel ouvrage de M. Coriolis sur le calcul des machines.

M. Cauchy, au nom d'une commission, fait un rapport sur un Traité manuscrit de calcul différentiel, présenté par M. Finck.

M. Elie de Beaumont lit un Mémoire intitulé : Recherches sur quelques-unes des révolutions de la surface du globe, présentant différens exemples de la coïncidence qui paraît avoir existé entre le redressement des couches

de certains systèmes de montagnes, et les changemens subits attestés par les variations brusques de caractères qu'on observe entre certains étages consécutifs des dépôts de sédiment.

Séance du lundi 29 juin.

Pièces manuscrites. Mémoire de M. Liouville sur la théorie analytique de la chaleur ; Observations sur les mollusques, par M. Audouin ; Mémoire de M. Cristol sur les cavernes à ossemens découvertes récemment dans le Midi ; nouveaux Moyens de détruire la pierre dans la vessie, par M. Rigaud de Jemigné ; un Mémoire de M. Dudon, qui a le même objet.

L'Académie a entendu ensuite une Notice de M. Héricart de Thury, sur un nouveau puits artésien creusé à Saint-Ouen, par MM. Flachat ; des Remarques de M. Gay-Lussac en réponse aux doutes présentés par le maire de Carantan sur la convenance d'établir un paratonnerre au sommet du clocher de cette ville ; des Considérations de M. Du Petit-Thouars sur les orchidées de l'île de France ; un rapport de M. Cauchy sur un Mémoire de M. Abel de Christiania, concernant une propriété générale d'une classe très-étendue de fonctions transcendantes ; et enfin, un Mémoire de M. Lugol sur l'emploi de l'iode pour le traitement des maladies scrofuleuses.

Notice *sur la caverne à ossemens d'Argou, près de Vingrau (Pyrénées orientales.)*

Par MM. Marcel de Serres et Farines, pharmacien.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

Les cavernes à ossemens, considérées d'abord comme des sortes d'accidens ou des phénomènes locaux, ont pris une tout autre importance depuis que l'un de nous a établi, par des faits nombreux, que la dispersion des ossemens dans les cavités souterraines avait été produite par des causes analogues à celles qui ont disséminé, dans nos terrains d'alluvion, les ossemens que l'on y découvre (1). Les cavernes à ossemens, ainsi envisagées, ne sont donc que des fentes longitudinales, où, comme dans les fentes verticales de nos rochers, des courans ont accumulé des sables, des limons, des cailloux roulés, et des ossemens qui ont pu d'autant mieux s'y conserver qu'ils y étaient tout-à-fait à l'abri de l'influence destructrice des agens extérieurs. L'amoncellement des

---

(1) Quoiqu'il soit fort difficile de savoir où s'arrêtent les *terrains d'alluvion*, et où commencent les *dépôts d'attérissement*, nous désignerons cependant sous la première dénomination les terrains déplacés, qui, non recouverts par des couches régulières et stratifiées, semblent avoir été produits dans l'ancienne période alluviale, réservant le nom de *terrains de transport* aux dépôts recouverts dans la même période par des couches solides et régulières.

ossemens n'est pas, du reste, proportionnellement plus considérable dans les cavernes, que dans les fentes étroites où se sont produites les brèches osseuses. En effet, le nombre des ossemens est souvent immense dans certaines de ces brèches, où l'on ne peut présumer que des animaux aient vécu, comme on l'a supposé pour ceux des cavernes. Cette accumulation, aussi considérable dans les fentes verticales que dans les longitudinales, annonce assez qu'elle a été produite par une même cause, c'est-à-dire, par des alluvions. Ces alluvions ont seulement entraîné de plus grands animaux dans les cavernes que dans les fentes verticales de nos rochers, à raison de la différence des dimensions de leurs ouvertures; aussi généralement les débris fossiles ensevelis dans les cavités ou les fentes souterraines, sont-ils en rapport avec leurs ouvertures, et leurs grandeurs s'augmentent avec celles des lieux par lesquels ils y ont été introduits.

Mais, pour qu'il y ait des ossemens dans les cavités ou les fentes de nos rochers, il faut que ces cavités ou ces fentes réunissent certaines conditions; car, lorsqu'elles n'existent point, l'on n'en trouve aucune trace; tandis que, lorsqu'elles sont réunies, il y a de grandes probabilités d'en découvrir. En effet, pour qu'il y ait des ossemens dans des cavernes, il faut que leur niveau ne soit pas très-élevé, ni leur distance trop grande des terrains tertiaires, et enfin, que des matériaux d'alluvion, tels que des sables, des limons et des caillous roulés, en recouvrent le sol.

Les cavernes à ossemens sont donc des phénomènes géologiques qui tiennent à des causes particulières et

locales : les faits que nous allons faire connaître en sont une nouvelle preuve.

Le département des Pyrénées orientales, comme les autres bassins qui bordent la Méditerranée, ne présente des traces des terrains tertiaires déposés avant la retraite des mers de dessus nos continens, que vers le littoral de cette mer. Là, ils y sont comme accumulés, ayant un développement à peu près égal dans les trois grandes vallées des Pyrénées, celles du Tech, de la Tet et de Lagly. Quoique les formations que ces terrains recouvrent soient loin d'être les mêmes, de nombreuses cavernes existent dans les montagnes secondaires les plus rapprochées de ces dépôts tertiaires ; mais, comme les formations calcaires dominent essentiellement dans la vallée la plus septentrionnale des Pyrénées, celle de Lagly, c'est aussi dans cette vallée qu'existent le plus grand nombre de ces cavités, et, en particulier, celle que nous allons décrire. Parmi ces cavités, la caverne d'Argou est la seule où nous ayons trouvé des ossemens, et, ce qu'il y a de plus remarquable, non-seulement dans son intérieur, mais encore disséminés sur le sol qui la précède. L'absence d'ossemens dans les autres de ces cavités tiendrait-elle à ce qu'elles ne réunissent point les conditions qui semblent nécessaires à leur présence ? C'est ce dont on pourra juger d'après les faits que nous allons rapporter.

En suivant la chaîne calcaire qui fait partie des Corbières, depuis Opoul jusqu'à Estagel, l'on observe plusieurs cavernes plus ou moins considérables. La plus spacieuse, celle de Pezillos, ne présente aucune trace de cailloux roulés, ni d'ossemens ; comme elle appar-

tient au système des cavités humides, de nombreuses stalactites et stalagmites la décorent et l'embellissent. L'on en observe trois autres sur le chemin de Paziols et à peu de distance de la première ; celles-ci sont sèches, n'étant en quelque sorte que de grandes crevasses du rocher ; il n'y existe ni ossemens, ni dépôts d'alluvion. En suivant la crête de la montagne jusqu'à Vingrau, l'on découvre de nouvelles cavités ; mais, comme il n'y a ni sables, ni cailloux roulés, l'on n'y observe pas non plus d'ossemens.

Si de Vingrau on se dirige vers la métairie de l'*Areou*, en suivant le torrent de Vingrau, l'on découvre encore deux cavernes ; l'une nommée *caverne Gounine*, et l'autre, de *Perroux*. Enfin, à l'extrémité de la vallée, sur le plateau, se présente la caverne connue sous le nom de grotte *d'en bec d'en Casenove*, dont la profondeur est d'environ 15 à 16 mètres sur 6 à 7 de large et 5 à 6 de hauteur. Le sol de celle-ci, pas plus que celui des précédentes, n'est recouvert par des dépôts d'alluvion ; l'on y voit seulement de la terre végétale avec laquelle des ossemens d'animaux de notre époque ont été entraînés : ces ossemens appartiennent à des lapins et à des moutons. Enfin, auprès de Génégals, situé à une demi-lieue à l'est de Vingrau, l'on découvre une caverne spacieuse, peu élevée au-dessus de la vallée, et où il n'existe point d'ossemens, quoique cette caverne réunisse un certain nombre des conditions qui signalent leur présence. Le sol de cette cavité est recouvert par des limons d'alluvion sableux, qui renferment de nombreux fragmens de calcaire secondaire et de quarz. Ces fragmens quarzeux, utilisés par les habitans des lieux voisins,

comme pierres à feu, ont fait désigner cette caverne sous le nom de *Caube de las pedras fougueras*, ce qui veut dire caverne des pierres à feu.

Cette cavité mériterait d'être fouillée avec plus de soin que nous n'avons pu le faire jusqu'à présent ; nos travaux n'ayant embrassé qu'un mètre carré, il se pourrait qu'il y eût des ossemens ; car la plupart des circonstances qui annoncent leur présence s'y montrent réunies ; aussi est-il possible qu'ils existent à une plus grande profondeur que celle où nos travaux nous ont fait arriver. Quoi qu'il en soit, on découvre une autre caverne au sud-est du village de Vingrau, tout-à-fait à l'extrémité du plateau *d'en Parès*. Cette caverne, qui n'est guère qu'à 12 mètres au-dessus de la vallée, est peu spacieuse, son étendue n'étant guère au-delà de 15 mètres. Quant à son ouverture, elle est assez grande, ayant jusqu'à 2 mètres de hauteur et de largeur. Il est difficile de savoir s'il y a eu des ossemens et des cailloux roulés dans cette cavité, le sol qui la recouvrait ayant été successivement enlevé avec le fumier que l'on y ramasse. Cette grotte, comme la plupart de celles de ce canton, servant de bergerie aux troupeaux du voisinage, ne présente plus que le roc mis à nu.

Enfin, à peu de distance du village de Vingrau, il existe une caverne nommée dans le pays *la Caube de las Ancantades*, ou l'antre des Enchanteuses : on assure qu'elle est spacieuse et remplie d'ossemens. Son ouverture, presque verticale, est fermée par un énorme bloc de rocher que les anciens habitans y ont placé, pour se préserver, disent encore les simples villageois de Vingrau, des malices des sorciers ou enchanteurs qui y

avaient établi leur séjour. Il nous fut donc impossible, par suite de cette opinion enracinée dans la tête de ces paysans, de trouver un homme qui voulût nous aider à soulever le rocher qui ferme l'entrée de cette caverne, que l'on dit la plus vaste de toute la chaîne des Corbières. Nous fûmes donc obligés d'abandonner notre entreprise, et à regret nous ne pouvons assurer si elle contient autant d'ossemens qne le disent les habitans.

Il résulte donc de ces faits, que, parmi les cavernes de la chaîne calcaire des Corbières, il n'y en a que deux qui réunissent les conditions nécessaires à la présence des ossemens. Sur ces deux, celle d'Argou est la seule où nous en ayons découvert. Comment se fait-il cependant que nous n'en ayons point aperçu dans celle de Génégals? C'est une question que nous résoudrons plus tard, lorsque nous y aurons fait faire des fouilles assez considérables, pour être certain qu'il n'y en a réellement pas.

CHAPITRE Ier.

Description de la caverne d'Argou et des limons à ossemens.

SECTION Ire.

De la caverne d'Argou.

La caverne d'Argou est située à une petite demi-lieue du village de Vingrau, auprès duquel existe l'antre des Enchanteuses, dont nous venons de parler, à peu près à la même distance de Tautavel, et à deux lieues à l'est de la petite ville d'Estagel. Cette caverne se trouve à l'extrémité de la vallée de Tautavel, tout-à-fait en-dessus

de la gorge, par laquelle le torrent de Verdouble pénètre de la vallée de Paziols dans celle de Tautavel. Elevée d'environ 80 mètres au-dessus de cette dernière vallée, elle est d'un accès difficile, se trouvant aux trois quarts de la hauteur d'une montagne dont la pente est aussi rapide qu'escarpée.

La chaîne calcaire où l'on aperçoit la caverne d'Argou, borde la vallée de Tautavel; elle s'y réunit à son extrémité en formant un immense barrage, ou un cirque analogue à ceux si fréquens dans les contrées où dominent les calcaires secondaires. Le même calcaire qui compose les montagnes de cette partie de la chaîne des Corbières, s'y présente à leur partie supérieure comme d'immenses murailles verticales, semblables, en quelque sorte, à de vieux édifices ou à des tours qui tombent en ruines. Examiné en petit, sa couleur varie du gris bleuâtre au gris cendré; son grain est assez fin, et sa cassure conchoïde. Des infiltrations spathiques blanchâtres le traversent dans tous les sens; les corps organisés y sont des plus rares; aussi, faute de caractères zoologiques, et même de ceux tirés de l'ordre de superposition, ces calcaires n'étant recouverts par aucune roche, si ce n'est à la base des montagnes qu'ils composent, par des marnes calcaires noirâtres, bitumineuses et micacées, il est difficile de décider à quel ordre de formation secondaire appartiennent ces calcaires. Cependant, d'après leur liaison avec des calcaires blancs, à demi cristallins, qui reposent sur des phyllades micacés, il paraîtrait appartenir plutôt aux couches les plus supérieures du lias ou du calcaire à gryphées, qu'au calcaire gris à bélemnites si répandu dans le midi de la France.

Lorsqu'on a gravi les roches escarpées qui entourent la caverne d'Argou, on arrive sur une plateforme qui en précède l'entrée. Comme cette caverne est assez vaste pour servir de retraite aux bestiaux, on a muré cette plateforme, et l'on y a placé une porte qui, heureusement pour les curieux, n'est pas constamment fermée. Ce n'est pas sans surprise que l'on voit le sol de cette plateforme, qu'aucun rocher ne recouvre, tout chargé de limon dans lequel existent de nombreux ossemens. Il faut que ces ossemens y soient bien nombreux, puisqu'il en existe tant, après le transport continuel qu'en ont fait les bergers, à mesure qu'ils enlèvent le fumier que les troupeaux y déposent.

De cette plateforme on reconnaît que la caverne d'Argou se compose de quatre parties distinctes qui se succèdent dans l'ordre suivant :

1°. D'une sorte de vestibule ouvert par le haut, et dont l'ouverture à plein cintre n'a pas moins de 14 à 15 mètres d'élévation, quoique ce vestibule n'ait guère plus de 11 à 12 mètres d'étendue ; cette ouverture coïncide, par sa direction, avec celle de la caverne qui est du nord-ouest au sud-est, à peu près dans le sens de l'ouverture de la vallée de Tautavel.

Le sol du vestibule est couvert par plusieurs couches de limons à ossemens ; le plus superficiel de ces limons a acquis assez de solidité pour adhérer au rocher, et y former des brèches osseuses d'une assez grande dureté.

2°. D'une salle moyenne, plus vaste que le vestibule, et recouverte, comme celui-ci, par trois espèces de limon. Quoique irrégulière dans sa forme, cette salle rappelle assez celle d'une rotonde, qui serait couronnée par

un dôme élevé ; elle est portée par une ouverture ovalaire dont le grand diamètre peut avoir de 30 à 35 mètres. C'est par cette ouverture que cette première salle communique directement avec l'air extérieur ; mais il ne paraît pas que les limons qui en recouvrent le sol y soient arrivés par l'énorme fissure qu'elle présente.

3°. D'une salle couverte où les troupeaux se réfugient pendant les orages et les nuits froides et humides. Sa longueur est d'environ 17 à 18 mètres, sur une largeur de 7 à 8. Sa forme irrégulière présente peu cependant de ces grands enfoncemens et rétrécissemens si fréquens dans les cavernes creusées dans le calcaire secondaire. La voûte de cette salle, comme celle du vestibule, est à plein cintre ; mais elle s'abaisse de plus en plus à mesure qu'elle se rétrécit, et que l'on s'éloigne de son ouverture ; l'on peut cependant se tenir debout jusqu'à son extrémité.

Le sol de la salle couverte, comme celui des autres pièces, est inégal et irrégulier à raison de l'accumulation du limon qu'on y observe, limon dont la pente est dans le sens de l'inclinaison des couches calcaires qui est aussi celle de la vallée, c'est-à-dire, du nord-ouest au sud-est. C'est aussi dans le sens de la plus grande pente, et au sud-est que l'on découvre le plus d'ossemens disséminés dans le limon, circonstance qui se reproduit dans les cavernes du midi de la France où il existe une pente sensible dans les limons intérieurs.

4°. D'un couloir étroit, tortueux, s'ouvrant dans la salle couverte, mais tellement bas, que l'on ne peut y pénétrer qu'en rampant péniblement sur le ventre. Ce couloir, placé au sud-est et à l'extrémité de la salle cou-

verte, se prolonge si loin, qu'en le suivant, on a vu des chèvres arriver de l'autre côté de la montagne d'Argou; sa longueur a au moins 600 mètres; cette étendue, creusée à travers des rochers si compactes, ne laisse pas que d'être remarquable, surtout le couloir se maintenant si bas et si rétréci. Il paraît que c'est par ce couloir que sont arrivés les ossemens et les cailloux roulés, disséminés dans les diverses parties de ces cavernes.

Tels sont l'aspect et la forme de la caverne d'Argou, la seule peut-être où les ossemens soient aussi abondans au dehors que dans l'intérieur. Ces ossemens y sont répandus de la manière la plus irrégulière et la plus confuse; ils sont seulement plus abondans dans les limons qui recouvrent le sol de la plateforme et du vestibule, que dans ceux de la salle moyenne et de la salle couverte, c'est-à-dire qu'ils sont principalement accumulés dans les points les plus bas : de même, on les voit en nombre plus considérable dans les couches les plus profondes du limon, parce que partout les limons à ossemens et les cailloux roulés qui les ont accompagnés, se sont accumulés dans les points de la plus grande pente. Or, comme le niveau du plateau et du vestibule qui lui succède est inférieur aux deux salles de la caverne, il est probable que le courant qui y a entraîné le limon et les ossemens y est arrivé par le couloir, et par conséquent qu'il est venu de l'autre côté de la montagne. On le suppose d'autant plus, que l'on ne voit plus de traces de ce limon au delà de la plateforme, et que son niveau s'élève de plus en plus jusqu'à l'ouverture du couloir. Ce courant ne devait pas avoir une grande force d'impulsion, à en juger par l'horizontalité des couches

sableuses dont le limon est formé, et le peu d'indice de frottement que présentent les ossemens qui y sont accumulés. Entraînés cependant avec des cailloux roulés, il n'est pas étonnant de les voir brisés, fracturés, quoique rien n'indique qu'ils aient été roulés, ni qu'ils aient subi un transport violent et long-temps prolongé.

Ces ossemens sont disséminés dans le limon, sans ordre et sans aucun rapport, avec la famille, le genre ou l'espèce des animaux auxquels ils ont appartenu. Ils n'en offrent pas davantage avec la position qu'ils occupaient dans le squelette, étant mêlés d'une manière si confuse, qu'à côté d'un os du tarse de rhinocéros l'on découvre des dents brisées de chevaux, ou des fragmens d'os longs de ruminant. Aussi, en réunissant le grand nombre des fragmens osseux que nous avons fait extraire du limon, nous n'avons pas pu recomposer une seule partie quelconque du squelette. Ces os sont brisés et fracturés par l'effet du transport qu'ils ont éprouvé, et non, comme on pourrait le supposer, par la maladresse des ouvriers: d'ailleurs il est facile de distinguer les cassures fraîches et accidentelles, des anciennes, et de reconnaître si elles ont été produites postérieurement ou antérieurement à leurs dépôts.

SECTION II.

Des limons à ossemens de la caverne d'Argou.

Les limons à ossemens de la caverne d'Argou sont sablonneux, ou composés de petits grains anguleux qui sont cependant plus généralement calcaires que siliceux. Ces limons renferment une certaine quantité de matière animale; car, chauffés dans un tube de verre, ils ra-

mènent au bleu le papier de tournesol rougi, dégagent des vapeurs ammoniacales, et noircissent d'une manière sensible après leur calcination.

On peut distinguer trois sortes de limons, dont la dureté est d'autant plus considérable que ces limons sont plus superficiels ; tandis qu'il en est tout le contraire du nombre des ossemens qu'ils renferment. Ces limons, qui s'élèvent d'environ 8 à 9 mètres au-dessus du rocher qu'ils recouvrent, et dont le niveau le plus supérieur est vers l'ouest, forment trois couches bien distinctes, par la nature, la dureté des matériaux qui les composent, et leurs séparations qui indiquent des dépôts successifs.

La couche la plus supérieure ou la plus superficielle est formée par un limon sablonneux, endurci, d'un jaune rougeâtre, faisant corps avec le rocher auquel il adhère, et ressemblant assez aux brèches osseuses : il réunit, comme elles, des fragmens de calcaire secondaire, des galets quarzeux et des ossemens brisés, fracturés et épars. Ce limon, le seul solide, est aussi celui où les cailloux roulés et les ossemens sont le moins nombreux, et où ils ont le moins de volume ; par conséquent les ossemens sont encore moins reconnaissables dans ce limon que partout ailleurs.

Comme dans les autres couches, les ossemens et les cailloux roulés abondent principalement vers la partie de ces limons qui se trouvent au sud-est de la caverne, c'est-à-dire, dans le point de la plus grande pente. L'épaisseur de cette première couche est d'environ 2 mètres à 2 mèt. 50 cent.

Le limon moyen, placé au-dessous du premier ou du

supérieur en stratification concordante avec lui, est également formé par des sables jaunâtres à demi endurcis. Ces sables ont les plus grands rapports avec les sables des terrains d'eau douce supérieurs, si abondans dans les formations lacustres des bassins méditerranéens. Ces limons sablonneux offrent, comme ceux qui leur sont superposés, et des cailloux roulés et des ossemens; mais les uns et les autres y sont plus volumineux, en plus grand nombre et moins brisés que dans la couche supérieure. Les galets quarzeux y sont cependant moins abondans; mais ils ont été remplacés par des galets calcaires. Ces deux sortes de cailloux roulés ont, dans cette couche, des dimensions plus considérables que dans la couche de limon endurci.

L'épaisseur du limon moyen paraît être de 3 mètres à 3 mèt. 60 cent.

Le limon inférieur, toujours sablonneux, moins endurci que ceux qui le recouvrent, est presque pulvérulent; peut-être est-ce à la ténuité et à la finesse des molécules qui le composent, qu'il faut attribuer la plus parfaite conservation des ossemens qu'il renferme. Cependant, comme les caillous roulés y sont plus abondans qu'ailleurs, il semble que les ossemens charriés avec eux devraient être encore plus brisés et plus fracturés que dans les couches supérieures. Il en est pourtant le contraire; c'est aussi de cette couche que nous avons retiré les os les plus propres à nous fixer sur le genre et les espèces d'animaux qui ont été transportés dans cette cavité.

Ainsi, dans la caverne d'Argou, comme dans les autres cavités souterraines, il existe un rapport sensible

entre le nombre des ossemens et celui des cailloux roulés. Ici, comme ailleurs, le nombre des uns n'augmente pas, sans qu'il en soit de même des autres ; et comme les cailloux roulés sont plus abondans dans cette couche que dans celles qui lui sont superposées, il en est de même des ossemens.

Ce limon sablonneux et pulvérulent offre de plus des fragmens plus ou moins abondans de marne calcaire, ainsi que des concrétions cylindriques, noirâtres, creuses ou remplies de limon, et que l'on pourrait prendre pour des excrémens d'autant plus facilement qu'elles contiennent une grande quantité de matière animale. Nous avons reconnu que ces concrétions étaient les enveloppes ou l'habitation d'une larve d'insecte, probablement des genres *amaticherus* ou *prionus*, et nous en avons d'autant moins douté que dans certaines la larve y était encore. Si nous sommes entrés dans ces détails, c'est afin d'éviter les méprises que ces opérations pourraient faire naître.

Du reste, les ossemens et les dents que l'on découvre dans ce limon inférieur, quoique moins brisés que ceux des couches supérieures, n'en sont pas moins épars et disséminés de la manière la plus irrégulière. On les trouve tous, sans aucun rapport de position, avec celle qu'ils occupaient dans le squelette, ni avec les familles, les genres et les espèces auxquels ils se rapportent.

L'épaisseur de ce limon jusqu'au roc vif est de 3 mètres à 3 m. 80 c. ; en sorte que la puissance totale de ses diverses couches, en l'estimant dans le point où elle est la plus grande, est de 9 mèt. 40 c.

Quant à celle des couches calcaires qui forment le

massif intérieur des cavernes d'Argou, elle est assez grande, surtout dans les parties les plus élevées. Ces couches s'inclinent le plus généralement vers la vallée de Tautavel, conservant assez une inclinaison d'environ 15 à 20° au plus.

Leur direction est assez variable, à raison des couches qui se fléchissent près de la gorge de Verdouble; cependant elles se dirigent du nord-ouest au sud-est, ou de l'ouest à l'est, direction que ces couches montrent principalement vers la gorge de Verdouble ou de Paziols.

CHAPITRE II.

Des ossemens disséminés dans les limons de la caverne d'Argou.

SECTION Ire.

De l'état de conservation et de la nature des ossemens de la caverne d'Argou.

Si l'on compare les ossemens extraits des limons de la caverne d'Argou avec ceux des cavernes de Lunel-Vieil, de Bize et des sables marins tertiaires des environs de Montpellier, on leur trouve plus de rapport avec les derniers qu'avec les ossemens de nos cavités souterraines. Ils ont en effet la couleur jaunâtre et la solidité des os des sables marins; ils sont seulement un peu plus légers et moins durs, quoiqu'ils aient une assez grande solidité. Les seuls ossemens saisis par le limon complètement endurci, ont une couleur blanchâtre; à part ces derniers, les os des cavernes d'Argou sont si semblables par leur aspect, leur texture et leurs

nuances avec ceux des sables marins, qu'il serait bien difficile de les distinguer, si on les mêlait fortuitement les uns avec les autres.

Il n'en serait pas de même, si on mêlait les ossemens des cavernes de Lunel-Vieil et de Bize, par suite de la différence qui existe dans leurs couleurs, et le genre d'altération qu'ils ont subie. Les premiers sont d'un blanc légèrement roussâtre, tandis que les seconds ont une nuance noirâtre, ou d'un roux sale, selon qu'ils étaient enterrés dans le limon rouge ou dans le limon noir.

Si les ossemens des cavernes d'Argou ont beaucoup plus de rapport avec ceux des sables marins, qu'avec les ossemens des autres cavernes du midi de la France, cette particularité tient probablement à ce que les uns et les autres ont été saisis et enveloppés par des sables. En effet, les limons des cavernes d'Argou sont sablonneux, en sorte qu'ils ne diffèrent des sables marins que parce qu'ils ont été entraînés, non par les eaux des mers, mais uniquement par des eaux douces et courantes.

Cette circonstance a probablement influé sur l'état et la conservation de ces divers ossemens, et, ce qui semble l'annoncer, c'est que les ossemens, qui en très-petit nombre se trouvent dans les sables placés à l'extrémité de la caverne de Lunel-Vieil, ont les plus grands rapports avec ceux qui font l'objet de ce Mémoire.

D'après ce que nous venons d'observer sur l'aspect et la conservation des os fossiles de la caverne d'Argou, ces os se trouvent donc à peu près dans le même état que ceux ensevelis dans nos sables marins tertiaires. Les uns et les autres ne diffèrent pas non plus extrêmement

dans leur nature chimique, ainsi que les analyses comparatives que nous allons rapporter, pourront en faire juger; car, à l'exception de la plus grande quantité de phosphate de chaux que retiennent les os des sables marins, leurs principes constituans sont à peu près les mêmes.

Os de la caverne d'Argou.

Phosphate de chaux	64
Carbonate de chaux	20
Eau	10
Matière organique	2
Phosphate de magnésie, silice, alumine, oxides de fer et de manganèse	4
Total	100.

Ossemens des cavernes de Lunel-Vieil.

Phosphate de chaux	74
Carbonate de chaux	10,5
Eau	8,8
Silice colorée par l'oxide de fer	4,1
Matière organique et fluate de chaux, des traces.	
Perte	2,6
Total	100.

Os fossiles des sables marins tertiaires.

Phosphate de chaux, mêlé d'oxide de fer	78,5
Carbonate de chaux	14
Eau	7
Matière organique, des traces.	
Carbonate de magnésie et fluate de chaux	0,5
Total	100,

Les ossemens fossiles des cavernes d'Argou ont pris, après leur calcination, une couleur légèrement bleuâtre sur leur surface la plus extérieure, couleur que nous n'avons pu développer chez les os frais par une calcination même long-temps prolongée. Cette nuance tiendrait-elle à la présence du fluate de chaux, qui, ainsi que l'un de nous l'a prouvé depuis long-temps, existe dans les os fossiles, fait que M. Morichini a aperçu le premier? c'est ce qui est assez probable : quoi qu'il en soit, ces ossemens, exposés à la flamme d'un corps enflammé, prennent une couleur brunâtre qui n'est guère plus foncée que celle qui se développe, dans les mêmes circonstances, aux os de sables marins, mais elle est moins foncée que celle qu'acquièrent pour lors les os des cavernes de Bize et de Lunel-Vieil.

Ainsi l'état de conservation des corps organisés et en particulier des ossemens dépend beaucoup plus de la nature des couches qui les ont enveloppés, que de l'époque de leurs dépôts; car les ossemens ensevelis dans les cavernes l'ont été après que les mers se sont retirées de dessus nos continens, et par conséquent bien après ceux entraînés sur le bord des rivages de l'ancienne mer avec les sables, et les huîtres qui les accompagnent ou les recouvrent par fois, et cependant les uns et les autres ne sont souvent pas plus altérés.

SECTION II.

De la détermination des ossemens de la caverne d'Argou.

Nous avons déjà dit que les ossemens qui existent dans les différens limons de la caverne d'Argou sont tous

brisés et comme rompus à plaisir ; comme il en est de même des dents, l'on ne peut en déterminer qu'un fort petit nombre. Ainsi, malgré la grande quantité que nous en avons découverts, l'antique population qui y a été entraînée paraît bornée à sept ou huit espèces. Parmi celles-ci, les chevaux sont de beaucoup les plus nombreux, à en juger par les débris qui en restent, débris qui se rapportent, pour la plupart, à des chevaux de la plus grande taille. Après les chevaux viennent les ruminans des genres bœuf, mouton et cerf, ainsi que deux pachydermes qui se rapportent aux sangliers et aux rhinocéros. Un seul os y a signalé le premier de ces genres ; c'est une des dernières vertèbres lombaires qui, d'après ses dimensions, annonce un sanglier d'une forte stature. Ces espèces ne signalent donc que des animaux herbivores ; enfin, malgré toutes nos recherches, nous n'avons pu découvrir aucune trace de carnassier, parmi les nombreux fragmens osseux que nous avons retirés des limons sablonneux des cavernes d'Argou. Malgré cette absence de carnassiers, certains ossemens de ces cavernes présentent des empreintes sillonnées transversalement, ou des sillons transversaux plus ou moins profonds, et très-apparens sur les bords des os. Ces empreintes, comparées à celles qui existent sur les os des cavernes de Lunel-Vieil, et que M. Buckland croit être les marques des coups de dents des carnassiers qui ont rongé ces os, ont paru tout-à-fait analogues. Si donc les unes et les autres ont été produites par les carnassiers, il est évident que, pour celles des os de la caverne d'Argou, elles ont dû être opérées avant que les animaux auxquels ces os se rapportent aient été entraînés dans les

lieux où gisent aujourd'hui leurs débris. Dès-lors n'est-il pas probable qu'il en a été de même des marques supposées de coups de dents que l'on observe sur les os fossiles des cavernes de Lunel-Vieil ?

Pachydermes.

Les seuls débris de pachydermes que nous ayons observés dans les cavernes d'Argou se rapportent à deux genres, c'est-à-dire, aux rhinocéros et aux sangliers. Quant au premier de ces genres, il a été reconnu d'abord par plusieurs dents molaires, et, en second lieu, par plusieurs ossemens. Ces dents signalent l'espèce de rhinocéros décrite par M. Cuvier sous le nom de *tichorhinus*, dont le caractère principal est d'avoir les narines cloisonnés. Avec ces dents, nous avons découvert des fragmens d'humérus, de cubitus, des os du carpe et du métacarpe, qui indiquent également la même espèce ; mais comme ces fragmens sont extrêmement brisés, et que d'ailleurs ils n'ont rien de particulier, il nous parait inutile de nous appesantir sur leur description, qui n'apprendrait rien de nouveau. Nous observerons seulement que, d'après les dents, nos rhinocéros devraient être, non-seulement adultes, mais vieux, leurs molaires étant extrêmement usées. Les deux espèces de rhinocéros ensevelies dans les cavernes de Lunel-Vieil ne sont donc pas les mêmes que celles d'Argou, puisqu'elles se rapportent aux *rhinoceros leptorhinus* et *minutus*; tandis que le *rhinoceros tichorhinus* se trouve aussi-bien dans les sables marins tertiaires des environs de Montpellier, que dans les limons sablonneux des cavernes d'Argou. Ainsi, à l'époque de ces différens dépôts, il existait trois

espèces distinctes de rhinocéros ; point de fait qui, réuni avec ceux que l'on connaît déjà, prouve que les pachydermes, comme les ruminans, étaient, à cette époque, singulièrement en excès sur les autres mammifères terrestres.

Enfin, le genre cochon ou sanglier n'a été reconnu que par une seule vertèbre lombaire, qui paraît avoir été une dernière. Quoique ce genre n'y soit signalé jusqu'à présent que par cet os unique, son existence dans les cavernes d'Argou ne nous en paraît pas moins bien constatée. L'espèce de sanglier à laquelle se rapporte cet os unique devait être grande et forte.

Solipèdes.

Nous avons déjà observé que les animaux dont les débris ont été entraînés dans les cavernes d'Argou avaient les âges les plus différens lorsqu'ils ont été saisis par les alluvions. Parmi le petit nombre d'espèces ensevelies au dehors et au dedans de ces cavernes, il en est un dont on peut fixer l'âge avec une grande certitude, c'est le cheval. On sait en effet que, par la manière dont les incisives des chevaux sont creusées comme par l'espèce d'usure de leurs canines, on peut juger de leur âge.

En appliquant ces principes à nos chevaux fossiles, on reconnaît que les dents que l'on en découvre signalent des chevaux d'âges très-différens, puisque certaines de ces dents se rapportent à des individus qui peuvent avoir de six à sept ans, d'autres, onze ou douze, enfin quelques-uns, dix-sept ou dix-huit ans ; tandis que, d'un autre côté, l'on trouve des dents de lait ou des germes qui annoncent des individus tout-à-fait jeunes.

Quant aux ossemens eux-mêmes, ils indiquent des chevaux de la plus haute et de la plus forte stature, ce que certaines dents confirment, et d'autres individus d'une taille ordinaire; du reste, à Argou comme à Bize, les débris de chevaux sont de beaucoup les plus abondans.

Ruminans.

Les ruminans de la caverne d'Argou se rapportent à trois genres principaux, les bœufs, les moutons et les cerfs; leurs débris n'y paraissent pas trop abondans, surtout relativement à ceux des chevaux qui y ont été entraînés en si grand nombre.

Les bœufs, dont on découvre les débris à d'Argou, se rapportent à de fort grandes espèces, telles, par exemple, que l'aurochs, sorte de bœufs qui devaient être fort répandus dans nos contrées méridionales, à l'époque du remplissage de nos cavernes, puisque ces débris abondent dans nos cavités souterraines de Bize, de Saint-Martin de Londres, de Pondres, de Souvignargues et de Lunel-Vieil. Il est probable qu'avec cette espèce il en existe une autre dans les cavernes d'Argou; mais celle-ci, plus petite, avait au plus la taille de notre bœuf domestique. Du reste, les débris de l'une et de l'autre espèces signalent des individus d'âges très-différens; en sorte qu'il en a été des bœufs comme des chevaux. Les dents qui appartiennent à ce genre de ruminans ne laissent point de doute à cet égard, et partout les espèces de nos cavités souterraines annoncent qu'ils y ont été entraînés à des époques très-différentes de leur existence.

Les moutons fossiles de la caverne d'Argou ont appar-

tenu à de grandes espèces, à en juger du moins par la grosseur et le volume des dents que nous y avons découvertes, et qui, comparées avec celles des plus grands individus de ce genre, ont paru beaucoup plus fortes dans toutes leurs proportions, comme nous avons pu faire cette comparaison sur un assez grand nombre de dents. La supériorité, sous le rapport de la taille et de la force de nos moutons fossiles, sur l'espèce vivante, nous paraît suffisamment établie. Nous ne croyons pas cependant que ces moutons fossiles constituent une espèce différente de nos moutons actuels; car nous n'avons pu trouver entre eux aucun caractère tiré, soit des ossemens, soit des dents, qui puisse être considéré comme spécifique; la différence dans la taille et le volume ne pouvant servir qu'à signaler des variétés, et non à caractériser des espèces.

Les débris qui signalent des ruminans du genre cerf sont peu nombreux à Argou. Ils y indiquent deux espèces, l'une d'une grande taille, et l'autre d'une taille moyenne; la première appartenait au sous-genre des *anoglochis* ou au genre *capreolus*, qui avait le maître andouiller éloigné de la couronne : ce chevreuil semble se rapporter à une espèce que nous avons découverte dans la caverne de Bize, et que M. de Christol a nommée *capreolus Tournalii*, en l'honneur de M. Tournal fils, de Narbonne, auquel nous devons les connaissances de ces cavernes. Mais, comme nous n'avons point trouvé de bois de ce chevreuil, nous n'oserions réellement assurer que notre espèce fût le *capreolus Tournalii*, malgré la comparaison des ossemens, parce que l'on sait combien les bois sont nécessaires pour la dis-

tinction des espèces de cerf. La seconde espèce, dont nous possédons un bois, était certainement un véritable cerf, puisqu'elle avait le maître andouiller éloigné du tubercule de la couronne, et faisait partie du sous-genre *catoglochis* ou du genre *cervus* proprement dit. L'espèce que nous possédons semble se rapporter au *cervus Reboulii* qui se trouve également dans les cavernes de Bize. Celle-ci, plus petite que le cerf commun (*cervus elaphus*) et que le *capreolus Tournalii*, devait être extrêmement agile et élancé, à en juger par la disposition de ses canons, ainsi que par les formes élégantes et arrondies des poulies articulaires qui terminent les métacarpiens et les métatarsiens. Le *capreolus Tournalii*, dont la taille surpassait celle du cerf commun, et qui était mieux armé, devait être plus lourd, moins agile, d'après la conformation de ses canons et celle des surfaces articulaires qui les terminent. Les dents, comme les os, signalent donc deux espèces de cerf, c'est-à-dire, un chevreuil et un cerf proprement dit : celles-ci, comme les autres espèces, ensevelies dans les cavernes d'Argou, y ont été entraînées dans des âges différens.

Il est fâcheux de ne pouvoir déterminer d'une manière plus précise les diverses espèces fossiles qui composent la population de nos cavernes; mais les débris qui en font reconnaître les genres ne sont pas assez entiers pour permettre d'en déterminer les espèces avec une complète certitude : si nous l'avons cependant fait pour quelques-unes d'entre elles, comme, par exemple, pour le rhinocéros, c'est que nous avons découvert des dents assez entières pour rendre cette détermination certaine, et d'autant plus que la même espèce ayant laissé de nom-

breux débris dans les sables marins des environs de Montpellier, il nous a été facile de comparer les dents du rhinocéros de la caverne d'Argou avec les premières; or, comme il existe entre elles la plus grande analogie, nous en avons conclu que notre rhinocéros devait être le *tichorhinus*, et différait des espèces fossiles du même genre dont les débris ont été entraînés dans la caverne de Lunel-Vieil.

En résumé, quoique le nombre des ossemens que l'on voit dans les cavernes d'Argou soit des plus considérables, les espèces que ces ossemens signalent n'y sont pas cependant en grand nombre, puisqu'on les voit bornées à sept on huit espèces.

Cette caverne a cela de commun avec celle de Bize, qu'elle offre peu de débris de carnassiers, si toutefois il y en existe; ce qui est fort douteux d'après nos recherches. Ainsi les carnassiers n'ont pas opéré généralement l'amoncellement de tant d'ossemens dans les cavités souterraines; cet amoncellement a plutôt été produit par une cause du même genre que celle qui a accumulé tant de coquilles et d'autres débris organiques dans des localités extrêmement peu étendues. Les alluvions qui ont eu lieu d'une manière plus active dans l'ancienne période alluviale, auraient donc entraîné cette grande masse d'ossemens dans les cavités souterraines, de la même manière qu'elles les ont répandus sur la surface du sol avec la plus grande irrégularité, ou en les accumulant par fois avec d'autres débris organiques. Cette conclusion est d'autant plus fondée relativement aux ossemens disséminés dans la caverne d'Argou, que ces ossemens sont tout aussi abondans au dehors qu'au dedans de cette cavité, et que, pour

celle-ci, l'aspect des lieux prouve que les limons à ossemens doivent y être arrivés par le couloir étroit qui la termine vers sa partie la plus élevée. Il est du moins certain que ces limons à ossemens n'ont pu y parvenir par la grande ouverture, puisque son niveau est de beaucoup inférieur au sol sur lequel les limons ont été disséminés; et que, d'ailleurs, elle est dominée par des pentes presqu'à plomb, qui n'auraient pas permis aux terres d'alluvion de s'y arrêter. Il en est de même des rochers inférieurs à cette ouverture, en sorte que l'on ne voit pas trop par où les terres d'alluvion auraient pu être entraînées, si ce n'est par l'ouverture du couloir, la seule qui existe au-dessus du niveau du sol de la caverne, et la seule dans l'intérieur de laquelle existent les mêmes limons à ossemens que l'on voit ensuite disséminées sur les diverses salles successives qui composent la caverne d'Argou.

L'ensemble des faits que nous présentent les cavernes à ossemens, et qui sont d'autant plus remarquables qu'on les voit partout coïncider avec des lois générales, lorsqu'on les étudie sans prévention et sans idée préconçue, semble démontrer que ce genre de phénomènes si général (1) et si analogue à celui que nous offrent les brèches

---

(1) Ce phénomène est en effet si général que, depuis la découverte que nous avons faite des cavernes à ossemens de Lunel-Vieil, on en observe chaque jour dans le midi de la France. Ainsi, à deux lieues au nord-est des premières, MM. de Christol et Dumas ont signalé celles de Pondres et de Souvignargues. M. de Vilbad en a indiqué dans les environs du Vigan; nous, dans les environs de Saint-Martin de Lon-

osseuses est un véritable phénomène géologique et un effet de pur remplissage.

Nouveau *principe immédiat retiré de l'albumine.*

Par Mr J. P. Couerbe.

Plusieurs physiologistes ont soupçonné que l'albumine n'était pas un principe immédiat. M. de Blainville, dans une de ses leçons orales, a même semblé adopter cette opinion; mais, jusqu'aujourd'hui, on n'avait obtenu aucun résultat qui justifiât ce soupçon. Les faits que je présente suffisent, je crois, pour faire considérer l'albumine comme composée au moins de deux principes différens entre eux, soit par leurs propriétés physiques, soit par leur composition. Je suis loin de regarder mon travail comme complet; mais les résultats me paraissent curieux, et je m'empresse de les publier.

J'ai abandonné à elle-même une solution concentrée d'albumine provenant d'un œuf; c'était à une époque où la température variait de 0 à — 8°, température que je crois indispensable pour que le phénomène se produise; ce-

---

dres; M. Tournal, à Bize, près de Narbonne, et enfin, M. Farines et nous, à Argou, près de Perpignan. Nous croyons, de plus, en faire connaître d'autres encore, lorsque nos occupations habituelles nous permettront de nous déplacer, et de suivre les nouvelles indications qui nous ont été données à cet égard.

pendant je n'ose affirmer qu'il ne puisse se produire dans d'autres circonstances. La masse albumineuse, sans se congeler, s'épaissit un peu, et donna, au bout d'un mois, un réseau membraneux assez abondant, et un liquide sur lequel j'ai fait peu d'essais. Pendant ce laps de temps, il ne s'est dégagé aucun gaz putride. Le liquide m'a donné, par sa décomposition, du carbonate d'ammoniaque; ce qui prouve qu'on doit le considérer comme la partie animale de l'albumine. Le réseau membraneux a été, au contraire, l'objet de toute mon attention, et m'a présenté les propriétés suivantes :

Il est solide, blanc, translucide, d'une structure membrano-foliacée, insipide, inodore, et se réduisant facilement en poudre.

Exposé à l'action de la chaleur dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il se décompose sans se fondre, et donne tous les produits d'une substance non azotée; pendant la calcination, il se boursouffle, donne un charbon léger, volumineux, et assez difficile à incinérer. Traité par l'oxide de cuivre dans un tube de verre propre à obtenir les gaz, cette substance ne m'a donné que de l'eau et de l'acide carbonique.

L'eau froide ne dissout aucune portion du réseau membraneux; seulement elle se loge entre ses lames foliacées et le ramollit; l'eau bouillante le gonfle sans le dissoudre, le divise un peu, et lui donne l'aspect d'un mucilage insoluble.

L'alcool, l'éther sulfurique, l'acide acétique sont sans action sur lui à froid et à chaud.

A la température ordinaire, cette même substance ne fait que se gonfler légèrement dans l'acide sulfurique

concentré ; mais, à l'aide de la plus légère chaleur, elle est carbonisée, et dégage une odeur aromatique agréable ; le mélange est insoluble dans l'eau ; l'acide seulement s'y unit, et le charbon se précipite ou reste en partie en suspension.

L'acide nitrique à froid n'exerce qu'une faible action sur le réseau membraneux ; à chaud, il le dissout avec dégagement de gaz nitreux.

Le meilleur dissolvant de la nouvelle matière est l'acide hydro-chlorique chaud ; la dissolution est incolore, et ne se trouble pas par le refroidissement : en étendant d'eau la dissolution, elle se trouble en blanc, et laisse déposer une poudre d'une ténuité extrême.

Soumise à l'action de la potasse à l'alcool, la substance membraneuse de l'albumine se dissout à l'aide d'un peu de chaleur ; en saturant l'alcali par l'acide muriatique, le mélange se trouble en blanc, mais ne laisse rien déposer, du moins pendant l'espace de vingt-quatre heures.

Tels sont les essais auxquels j'ai soumis cet élément organique ; je me propose de rechercher s'il est contenu dans les autres variétés d'albumine.

Mémoire *sur l'acide quinique et ses combinaisons avec les bases salifiables.*

Par MM. Henry fils et A. Plisson.

(Extrait.)

Malgré les immenses recherches et les importans travaux qui ont été entrepris sur les quinquinas, nous

avons cru devoir nous occuper encore d'un produit extrait de ces écorces : mais c'est le sort des plus belles découvertes ; le nombre et l'habileté des chimistes auxquels elles sont dues inspirent à chacun le désir d'y attacher son nom par de nouvelles expériences capables, soit de confirmer ce qu'ils ont dit, soit de constater des faits qui ont pu leur échapper. Cette réflexion nous est applicable aujourd'hui pour l'histoire d'un acide que nous avons essayé de rendre plus complète.

De l'Acide quinique.

On sait que M. Vauquelin a donné le nom d'*acide quinique* à l'acide qu'il a le premier isolé d'un sel découvert dans le quinquina par M. Deschamps jeune, et que ce dernier a fait connaître sous le nom de *quinquinate de chaux*. Nous préparons cet acide par plusieurs procédés ; le plus ordinairement nous décomposons le quinate de chaux (quinquinate de M. Deschamps) par l'acide oxalique, comme l'a proposé M. Vauquelin, ou le quinate de baryte par l'acide sulfurique, et nous conduisons l'évaporation au point convenable par une douce chaleur.

Cet acide présente assez bien l'aspect de l'acide tartrique, dont il possède la saveur franche à un moindre degré : ses cristaux, sans odeur, sont tout-à-fait transparens et incolores ; sa densité est de 1,637. Exposé à l'air ou dans le vide à l'action du feu, il se décompose et donne lieu à de l'acide pyro-quinique, ainsi que l'ont observé déjà MM. Pelletier et Caventou. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau ; à la température de $+9^{\circ}$,

il se dissout dans environ deux fois et demie son poids de ce dernier liquide.

Il est susceptible, sous l'influence de l'eau et du calorique, de transformer la fécule en sucre.

Présenté à l'alcool dans des circonstances convenables, il donne lieu à un composé tout-à-fait comparable à l'éther tartrique de M. Thenard.

Traité par une petite quantité d'acide nitrique et chauffé dans une fiole, il se sublime un acide qui a quelque analogie avec le pyro-quinique : si la quantité d'acide nitrique est plus considérable, il se forme de l'acide oxalique. L'acide sulfurique, avant de le charbonner, lui communique une belle teinte verte.

Il s'unit aux bases salifiables, et forme des sels dont il va être question.

Soumis à l'analyse, en employant le procédé dont l'un de nous a posé les bases à l'occasion de l'acide aspartique, l'acide quinique a été reconnu formé de :

Carbone,	2 at.	ou en poids de	Carbone,	34,115.
Hydrogène,	4 at.		Hydrogène,	5,560.
Oxigène,	3 at.		Oxigène,	60,325.
				100,000.

Le poids atomistique de cet acide sera donc de 477,834.

Des Quinates.

L'acide quinique, en s'unissant aux bases salifiables, donne lieu à des sels dont nous avons examiné un grand nombre. Nous avons trouvé, par l'analyse, que 100 parties d'acide saturent une quantité de base inorganique, représentée par 4,299 d'oxigène ; d'après cela, les sels de chaux, de baryte et de cuivre sont formés de :

Chaux, 15,304.	Baryte, 41,14.	Deutox. cuivre, 21,31.
Acide, 100.	Acide, 100.	Acide, 100.
115,304.	141,14.	121,31.

Nous avons tenté inutilement de former des sels acides, des sels solubles, du moins bien cristallisés; un seul sel basique a été obtenu, c'est le sous-quinate de plomb déjà annoncé.

Quinate de chaux. Nous l'obtenons par des moyens à la fois plus prompts et moins dispendieux que ceux décrits jusqu'à ce jour. L'un, entre autres, consiste à réduire en consistance sirupeuse les décoctés sulfuriques de quinquina jaune, dont la précipitation a été faite par la chaux; à traiter la liqueur ainsi rapprochée par de l'alcool, et à faire cristalliser par l'eau la partie que l'alcool n'a pas dissoute. Quelques cristallisations bien dirigées suffisent pour avoir du quinate de chaux très-pur. On parvient bien plus aisément encore à se procurer ce sel, en faisant cristalliser immédiatement les décoctés sulfuriques de quinquina, rendus tout-à-fait incolores par l'hydrate de plomb. (*Journ. de pharm.*, t. XIII.) Le quinate de chaux peut, avec le temps, donner des lames rhomboïdales d'un gros volume; la saveur en est un peu amère; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *quinate de soude* finit par cristalliser en très-beaux prismes à six pans de la plus grande netteté; il n'éprouve aucune altération à l'air. Par une dessication à 100°, il ne perd pas sensiblement de son poids; ce qui fait croire qu'il ne contient ni eau de cristallisation, ni eau d'in-

terposition. Beaucoup d'autres quinates paraissent être dans le même cas.

Le *quinate de baryte* s'obtient directement, ou en mêlant ensemble deux solutés, l'un de quinate de chaux dans l'alcool à 25°, l'autre d'un excès d'hydrochlorate de baryte dans l'alcool à 35°; le précipité de quinate de baryte, repris par l'alcool faible, fournit des octaèdres aigus de la plus grande régularité : ils deviennent opaques à l'air libre.

Le *quinate d'ammoniaque* devient acide par l'évaporation ; dans cet état, il ne saurait cristalliser régulièrement.

Quinate de plomb. Ce sel neutre cristallise difficilement en longues aiguilles : nous avons donné des soins à sa préparation, parce que nous l'avons choisi pour savoir s'il ne présenterait pas le phénomène singulier des carbonides. Plusieurs procédés ont été mis en pratique pour atteindre ce but ; pour nous, nous avons cru devoir leur préférer notre moyen de détermination de l'hydrogène dans les substances organiques par le potassium ; il nous a été ainsi facile de nous assurer que le quinate de plomb bien desséché contenait l'acide quinique sans déperdition d'hydrogène.

Le *quinate d'argent* se prépare par voie directe ; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il se décompose très-rapidement à la moindre lumière, ou par une faible chaleur ; aussi serait-il très-difficile de l'analyser exactement.

Nous avons aussi étudié les quinates de *magnésie*, de *soude*, de *potasse*, de *peroxide de fer*, de *manganèse*, de *zinc*, de *nickel*, de *cuivre* et de *mercure* :

comme ces sels ne présentent rien d'extraordinaire, nous les passerons sous silence dans cet extrait de notre Mémoire.

Sels essentiels fébrifuges des quinquinas.

Ayant démontré (dans le *Journ. de pharm.*) que les alcaloïdes du quinquina étaient, en grande partie du moins, à l'état de quinates dans cette écorce, il nous a paru tout-à-fait important, pour l'art de guérir, de préparer artificiellement les quinates de quinine et de cinchonine. Nous avons aisément obtenu ce résultat, soit par des unions immédiates, soit par de doubles décompositions.

Le *quinate de quinine* est très-soluble dans l'eau, moins dans l'alcool rectifié; il a une amertume qui rappelle très-fidèlement celle du quinquina jaune. Sa cristallisation s'opère en espèces de croûtes ordinairement mamelonnées et opaques ou demi-translucides. Cristallisé plusieurs fois, il verdit le sirop de violettes : si on désire l'obtenir blanc, il faut faire choix de substances excessivement pures. Comme on peut le produire en décomposant le quinate de baryte par le sulfate de quinine, il est évidemment formé de :

Quinine,	194,2;
Acide,	100.
	294,2.

Le *quinate de cinchonine* est plus soluble que celui de quinine; son amertume est un peu plus astringente que celle de ce dernier composé; il cristallise assez difficilement; ce n'est qu'en lui accordant plusieurs jours

qu'il se décide à se prendre en une masse d'aiguilles soyeuses et nacrées. Il est formé de :

Cinchonine,	165,4 ;
Acide,	100.
	265,4.

Puisque les quinates de quinine et de cinchonine préexistent dans le quinquina, il nous paraît évident que, en administrant ces sels, le médecin doit employer des principes essentiellement fébrifuges, et obtenir, plus sûrement qu'avec aucune autre préparation de quinquina, des effets thérapeutiques mieux en harmonie avec les propriétés découvertes dans l'écorce de ce précieux végétal. Nous ne pousserons pas plus loin nos présomptions, et nous confions à messieurs les médecins le soin de vérifier si le quinate de quinine doit être préféré au sulfate de la même base, et s'il peut, quand celui-ci vient à échouer, faire obtenir des succès attendus inutilement jusqu'à ce jour.

Quinate de morphine. Ce sel est très-soluble dans l'eau ; il se prend en masse gommeuse par une évaporation lente ou rapide, etc., etc.

Sur *l'Acide phosphorique.*

Par M. Gay-Lussac.

M. Engelhart a fait l'observation que l'acide phosphorique récemment fondu et dissous dans l'eau précipitait l'albumine ; propriété qu'il ne possédait point avant,

et qu'il perd après avoir été conservé quelque temps en dissolution. (*Ann. de Phys.*, t. XXXVI, p. 110.) Plus tard, M. Clark a découvert que le phosphate de soude, exposé à une chaleur rouge, acquérait des propriétés nouvelles, différentes de celles qu'il avait avant sa calcination. Il devient moins soluble, renferme moins d'eau de cristallisation, change de forme et précipite en blanc le nitrate d'argent, tandis qu'avant sa calcination il le précipitait en jaune. (*Ann. de Phys.*, t. XLI, p. 276.)

Ces deux observations de M. Engelhart et de M. Clark me paraissant avoir de l'analogie, j'ai fait quelques essais pour vérifier mes soupçons.

J'ai pris de l'acide phosphorique liquide qui était depuis long-temps dans mon laboratoire, et, après m'être assuré qu'il ne précipitait pas l'albumine, j'en ai saturé une partie avec du carbonate de soude. Le phosphate que j'ai obtenu a précipité le nitrate d'argent en jaune.

Une autre portion du même acide, calcinée, puis saturée de soude, a précipité le nitrate d'argent en blanc.

Enfin, du phosphate de soude calciné a été décomposé par l'acétate de plomb, et le phosphate de plomb obtenu l'a été par l'hydrogène sulfuré. L'acide phosphorique séparé a précipité l'albumine, et, combiné avec la soude, il a précipité le nitrate d'argent en blanc.

Il résulte de ces observations que le changement remarquable de propriétés, observé par M. Clark dans le phosphate de soude calciné, est dû à celui qu'éprouve l'acide phosphorique dans les mêmes circonstances. Ce qui le prouve encore, c'est que le phosphate de

potasse et le phosphate d'ammoniaque, faits avec l'acide phosphorique calciné, précipitent le nitrate d'argent en blanc, et que le phosphate de potasse ordinaire acquiert aussi la même propriété par la calcination.

D'après ces résultats, que le temps ne m'a pas permis de multiplier autant que je l'aurais désiré, l'opinion de M. Clark sur la cause du phénomène doit être modifiée. Ils suffisent néanmoins pour faire penser que l'on trouvera des différences remarquables entre la plupart des phosphates avant et près leur calcination, ou entre les phosphates faits avec de l'acide phosphorique calciné et non calciné. Il est à remarquer que la modification qu'éprouve l'acide phosphorique par la chaleur est beaucoup plus permanente, lorsqu'il est combiné avec une base que lorsqu'il est seulement en dissolution dans l'eau. J'espère pouvoir donner d'autres détails dans quelque temps.

Sur *la décomposition des dissolutions métalliques par les gaz hydrogènes phosphorés.*

Par Mr H. Rose.

Les deux gaz hydrogènes phosphorés se comportent autrement avec les dissolutions métalliques que le gaz hydrogène sulfuré. Il se forme de l'eau ; mais, au lieu de phosphure métallique, on obtient de l'acide phosphorique, et le métal est réduit. Peu d'oxides métalliques se laissent cependant réduire par l'hydrogène phosphuré ; on ne compte, dans ce cas, que ceux dont l'affinité pour l'oxigène est très-faible, et qui sont réduits

par le phosphore. Ainsi les dissolutions des métaux appelés *nobles* sont décomposées le plus facilement ; celles du cuivre le sont plus lentement, et celles du plomb plus difficilement encore.

Le précipité que font les deux gaz hydrogènes phosphorés dans la dissolution d'or est de l'or réduit ; on n'obtient pas de phosphure, même avec un excès d'hydrogène phosphuré.

Toutes les dissolutions d'argent sont décomposées ; on obtient un précipité brun, qui finit par devenir d'un blanc gris métallique, et qui n'est que de l'argent, sans trace de phosphore ; il se forme de l'acide phosphorique.

M. Rose avait pensé que, d'après la quantité d'argent réduit et celle d'acide formé, il pourrait déterminer la composition des gaz hydrogènes phosphorés ; mais les résultats qu'il a obtenus avec la dissolution de sulfate d'argent sont très-discordans. Ainsi, pour 100 d'argent réduit il a obtenu 8,0 ; 11,5 ; 8,4 ; 9,2 ; 11,2 ; 13,8 ; 9,6 d'acide phosphorique. Ce procédé ne mérite donc aucune confiance.

Le sulfate de cuivre, décomposé par l'hydrogène perphosphoré, donne une poudre noire qui est du cuivre réduit, et le liquide contient une quantité correspondante d'acide phosphorique.

Les dissolutions de mercure se comportent autrement avec l'hydrogène phosphoré que celles des métaux cités, de la même manière sans doute qu'avec l'hydrogène sulfuré. M. Rose se propose d'en faire un examen particulier.

M. Rose, comme on le voit, n'admet point la formation de phosphures pendant la décomposition de quel-

ques dissolutions métalliques par l'hydrogène phosphuré ; mais on aura remarqué, dans la Note de M. Buff (p. 220), que, immédiatement après la précipitation du sulfate de cuivre par l'hydrogène phosphuré, il n'y avait pas d'acide phosphorique dans la dissolution, et qu'il n'en a obtenu qu'après avoir traité le précipité brun par l'eau régale.

(*Annalen der Physik*, t. XIV, p. 183.)

Sur *le traitement des minéraux siliceux par les carbonates alcalins.*

La fusion facile, que M. Berthier a observée dans un grand nombre de sels mélangés dans des proportions atomiques, peut être appliquée au traitement des minéraux siliceux par les carbonates de potasse ou de soude sur la lampe à esprit-de-vin. Si l'on fait un mélange de cinq parties de carbonate de potasse et de quatre de carbonate de soude, ce mélange fondra si facilement que l'on pourra en mettre 15 grammes en parfaite fusion sur la lampe à esprit-de-vin, à double courant d'air. Si l'on ajoute du sable au mélange, il se produit une aussi vive effervescence que lorsqu'on verse un acide sur les carbonates alcalins. Cette effervescence occasionne un jaillissement de la matière ; et, par une trop forte addition du minéral siliceux, la masse devient en outre trop difficile à fondre lorsque le minéral n'a pas été réduit en poudre très-fine et intimement mélangé. C'est pour cela qu'il faut commencer par le mélanger avec les deux carbonates. On peut ainsi décomposer très-promptement plusieurs grammes de feld-spath sur la lampe à esprit-de-vin.

(*Annalen der Physik*. 1828.)

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	751,76	+19,2	69	749,80	+22,7	61	747,75	+24,5	58	745,80	+19,0	80	+24,5	+15,7	Petites éclaircies.	S
2	749,32	+19,0	60	750,47	+21,8	58	750 75	+21,3	51	751,42	+15,5	64	+21,8	+14,1	Nuageux.	S. O.
3	750,37	+18,2	75	749,10	+21,7	60	747,60	+22,2	62	746,77	+17,0	84	+22,2	+14,0	Eclaircies.	S. S. O. fort.
4	751,90	+18,7	65	750,93	+21,0	69	749,58	+19,8	69	750,30	+15,8	84	+21,0	+15,3	Couvert.	S. fort.
5	749,55	+18,7	75	748,80	+21,7	67	749,66	+21,2	64	753,50	+15,2	68	+21,7	+13,7	Quelques éclaircies.	S. O. fort.
6	756,45	+18,0	73	756,90	+21,0	70	757 07	+21,0	70	758,53	+16 3	77	+21,0	+14,0	Nuageux.	O. S. O. fort.
7	757,54	+22,0	59	756,20	+23,0	59	755,12	+22,5	59	754,40	+18,5	66	+23,0	+16,0	Nuageux.	S. O. très-fort.
8	754,77	+19,3	63	753,70	+22,8	57	752,10	+22,5	53	748,32	+19,8	60	+22,8	+14,5	Nuageux.	S. O.
9	746,30	+16,0	80	748,65	+16,7	77	752,00	+16,2	77	754,50	+14,2	76	+16,2	+12,0	Couvert.	N. O. très-fort.
10	756,30	+17,7	60	755,52	+20,5	56	754,56	+21,3	50	752,35	+16,0	70	+21,3	+12,8	Couvert.	S. O.
11	747,87	+18,2	79	746,93	+18,7	79	744,72	+21,0	75	744,63	+15,3	89	+21,0	+14,5	Pluie fine.	S.
12	746,23	+17,5	78	747,00	+21,8	66	747,43	+18,8	68	749 90	+16,3	82	+21,8	+15,2	Quelq. pet. éclairc.	S. O. fort.
13	751,84	+17,5	88	751,78	+22,0	82	752,30	+24,2	68	754 60	+19,0	76	+24,2	+16,0	Pluie fine.	S. O. fort.
14	754,91	+26,7	68	754,06	+29,0	65	753,60	+29,8	57	754,92	+22,5	80	+30,0	+20,5	Superbe.	S.
15	757,00	+24,0	69	756,50	+26,2	65	755,70	+27,4	60	754,00	+20,5	75	+27,4	+17,1	Couvert.	N. O.
16	755,03	+16,3	85	756,80	+17,3	78	756,64	+20,3	58	758,40	+16,0	78	+20,3	+14,0	Pluie très-fine.	O
17	757,62	+20,5	64	756,38	+20,5	62	754,70	+20,5	62	751,86	+16,8	88	+21,7	+15,5	Quelques éclaircies.	S.
18	752,50	+18,5	77	752,04	+18,4	70	751,94	+18,8	70	752,70	+15,5	87	+20,5	+15,3	Couvert.	S. O. fort
19	753,60	+19,5	74	753,50	+21,0	67	753,24	+19,5	69	754,66	+14,0	83	+21,0	+13,0	Eclaircies.	O. S. O. fort.
20	762,80	+18,5	68	759,47	+19,0	61	759,47	+14,3	84	760,54	+14,8	75	+19,0	+13,0	Nuageux.	O. fort
21	763,06	+18,2	72	763,36	+21,7	68	763,18	+21,2	56	763,78	+16,7	66	+21,7	+13,2	Nuageux.	O.
22	763,93	+23,0	60	763,13	+23,6	58	762,24	+23,8	54	761,36	+19,0	66	+23,8	+17,0	Nuageux.	S. O.
23	760,42	+25,2	59	759,70	+25,2	59	758,46	+25,3	59	757,28	+22,2	69	+25,4	+18,7	Beau.	S. E.
24	754,52	+26,0	65	753,82	+29,0	55	753,00	+29,8	53	753,28	+22,5	75	+31,3	+16,3	Vaporeux.	S. E.
25	754,77	+21,0	70	753,50	+20,5	75	754,33	+25,7	74	753,87	+21,5	76	+25,7	+17,0	Couvert	N.
26	754,10	+20,0	82	753,84	+25,3	79	753,57	+22,2	80	753,93	+17,0	90	+25,3	+15,6	Couvert.	O. S. O.
27	755,67	+14,5	86	756,35	+16,2	83	756,92	+18,2	80	758,65	+14,2	86	+18,2	+13,0	Pluie fine.	N
28	758,82	+17,8	62	757,87	+19 3	54	756,56	+21,8	48	755,00	+16,3	70	+22,0	+13,8	Eclaircies.	N.
29	750,50	+17,2	82	749,86	+20,6	66	749,75	+19,0	69	750,40	+12,7	88	+21,2	+12,5	Couvert.	S.
30	749,62	+16,8	80	749 30	+17,5	72	749,03	+16,3	80	750,14	+13,5	88	+17,5	+12,3	Pluie.	S.
31	754,86	+16,2	75	755,50	+18,7	56	756,30	+18,0	63	758,36	+14,5	83	+18,7	+12,2	Couvert.	O. N. O. fort.
1	753,43	+18,7	68	752,01	+21,3	63	751,62	+21,2	61	751,59	+16,7	73	+21,6	+14,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	753,87	+19,7	75	753,45	+21,4	69	752,97	+21,5	67	753,62	+17,1	81	+22,7	+15 4	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 12,760
3	756,39	+19,6	72	756,02	+21,6	66	755,76	+21,9	65	756,00	+17,3	78	+22,8	+15,1	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 12,620
	754,62	+19,3	73	753,89	+21,1	66	753,52	+21,5	65	753,78	+17,0	77	+22,3	+14 8	Moyennes du mois,	+ 18,6.

Sur *deux nouveaux phosphates de manganèse et de fer.*

Par M. Dufrénoy, ingénieur des Mines.

On ne connaissait, il y a quelques années, qu'un seul phosphate de fer et de manganèse. M. Alluau de Limoges en a découvert deux nouveaux, qui diffèrent, par tous leurs caractères, du phosphate anciennement connu. Ils ne peuvent non plus être rapprochés l'un de l'autre, leur forme et leur composition étant essentiellement différentes. M. Alluau a indiqué, dans les *Annales des Sciences naturelles*, les caractères généraux de ces phosphates auxquels il a donné les noms de *Huraulite* et de *Hétépozite*.

Parmi les échantillons dont il a enrichi la collection de l'Ecole royale des mines, il y en a un, qu'il m'a offert, des petits cristaux d'Huraulite assez nets pour être mesurés par le goniomètre à réflexion : ce qui m'a permis d'étudier la forme de cette substance et de déterminer sa cristallisation, que M. Alluau n'avait pas fait connaître. J'ai en outre analysé les deux phosphates, et comme les résultats que j'ai obtenus présentent quelques différences avec ceux que M. Vauquelin a publiés dans le tome xxx des *Annales de Chimie*, je les donnerai à la suite des caractères extérieurs.

L'un de ces phosphates contient une très-grande quantité d'eau et de manganèse ; l'autre, qui renferme encore une certaine quantité d'eau, est beaucoup plus riche en fer qu'en manganèse. Ce dernier est seulement lamel-

leux; la forme qui dérive de son clivage ne peut se rapporter à celle de l'Huraulite.

I. *De l'Huraulite.*

La forme primitive de cette substance est un prisme rhomboïdal oblique, analogue à la forme du pyroxène; sa base repose sur l'arête aiguë. Les angles de ce prisme sont de 117°.30 et 62°.30.

Les seules formes que j'aie observées sont :

1°. Un prisme rhomboïdal surmonté d'un biseau fort incliné, dont l'angle est de 88°;

2°. Le même ayant des troncatures sur les arêtes latérales aiguës, de sorte qu'il présente la forme d'un prisme à six faces irrégulier et oblique, surmonté d'un biseau.

Les cristaux, au plus de la grosseur d'une tête d'épingle, sont accolés latéralement à la manière des cristaux de stilbite; les faces de la troncature et du biseau sont nettes et miroitantes : quant à celles du prisme, elles sont cannelées en longueur. La petitesse des cristaux et ces stries apportent de l'incertitude sur la mesure des angles; cependant le grand nombre de fois que j'ai mesuré ces cristaux et quelques vérifications me font espérer que les valeurs que je vais donner approchent beaucoup de la vérité.

Angles principaux.

M sur *M*. = 62°.30′*.
M sur *M′*. = 117°.30′*.
S sur *S* = 88°.00′*.

P sur *r* ou *g* (arête du biseau) sur *r*. = 112°.00′ *.

P sur *M*. = 101°.13′ 16″.

S sur *r*. = 105°. 4′ 57″.

S sur *M*. = 116°.56′ 20″ (1).

Angles plans de la base, { 58°.46′ 44″. / 121°.13′ 16″.

Id. des faces verticales, { 109°. 3′ 36″. / 70°.56′ 24″.

L'Huraulite ne présente aucun clivage; sa cassure est vitreuse.

Sa couleur est un jaune-rougeâtre, un peu plus clair que la couleur de l'hyacinthe. Il est transparent, peu dur.

Il est rayé par l'acier; mais il raie la chaux carbonatée.

Sa pesanteur spécifique est de 2.270.

Cette substance est très-fusible; au chalumeau, on obtient un bouton noir, ayant l'éclat métallique; chauffée dans un matras, elle donne de l'eau.

D'après les caractères extérieurs de ce phosphate, on ne peut le confondre avec aucune autre substance. Sa couleur le rapprocherait peut-être du zircon; mais la forme irrégulière de ses cristaux et sa dureté l'en distinguent facilement.

L'Huraulite forme des petites veinules dans les granites des environs de Limoges. Les seuls échantillons connus ont été trouvés par M. Alluau sur un tas de

---

(1) L'angle de *S* sur *M* a été trouvé par le goniomètre de de 116°, au lieu de 116°.56′, valeur obtenue par le calcul.

Les angles suivis d'un * ont été mesurés; les autres sont le résultat du calcul.

déblais amassés pour l'entretien de la route. Il est associé à du phosphate de fer fibreux, d'un vert olive.

Analyse. L'échantillon que j'avais à ma disposition étant assez petit, je n'ai pu faire l'analyse que sur deux grammes.

J'ai d'abord dosé l'eau en calcinant la substance dans un petit matras. Elle a perdu 18 pour cent par cette opération, qui ne l'a nullement fait changer de couleur. Pour mieux m'assurer si l'eau était entièrement chassée, j'ai chauffé cette poussière au rouge dans un creuset de platine, et j'ai trouvé sensiblement le même résultat; j'ai ensuite séparé la poudre calcinée en deux portions égales, et, pour être plus sûr de mes résultats, j'ai fait en même temps deux analyses.

J'ai suivi le procédé indiqué par M. Berzelius, qui consiste à dissoudre le phosphate dans un acide, et à le décomposer ensuite au moyen d'un hydro-sulfate, que l'on laisse digérer sur le précipité pendant quelque temps. On isole ainsi le fer et le manganèse à l'état de sulfure, et l'acide phosphorique se combine avec l'ammoniaque.

Après avoir séparé les sulfures du phosphate d'ammoniaque, j'ai précipité l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux en versant du muriate de chaux dans la liqueur.

Quant aux sulfures, je les ai dissous dans l'acide nitro-muriatique pour faire passer le fer au *maximum*. J'ai d'abord séparé une grande partie de ce métal en versant goutte à goutte dans la liqueur un carbonate alcalin, puis j'ai précipité le fer restant et le manganèse au moyen d'un excès de ce carbonate. Le précipité, bien lavé, a été

dissous dans l'acide acétique ; enfin on a complètement séparé l'oxide de fer de l'oxide de manganèse en évaporant cette liqueur à siccité et en reprenant le résidu par l'eau bouillante.

Les deux analyses m'ayant donné des résultats presque identiques, j'ai réuni leurs produits en une seule somme. Les deux grammes d'Huraulite contiennent :

Acide phosphorique.....	0,760 ;
Oxide rouge de fer.....	0,256 ;
Oxide rouge de manganèse...	0,729 ;
Eau.....	0,360.
	2,105.

L'augmentation de poids que présentent ces analyses m'a fait présumer que les oxides étaient au *minimum*, ainsi qu'ils le sont ordinairement dans les phosphates naturels ; les proportions que l'on trouve en faisant cette transformation, donnent, au contraire, une somme à peu près égale à la matière employée. En outre, je me suis assuré directement de l'état d'oxidation du fer en dissolvant une certaine quantité de ce phosphate dans l'acide muriatique, et en versant dans la liqueur du prussiate rouge de potasse.

Les oxides étant ramenés au *minimum*, l'analyse devient :

		En centièmes.	Oxigène.		
Acide phosphorique.	0,760	0,3800	0,210	8.	
Oxide de fer.....	0,230	0,1110	0,025	1	4.
Oxide de manganèse.	0,654	0,3285	0,072	3	
Eau.....	0,360	0,1800	0,152	6.	
	2,004	0,9995.			

D'après ces proportions, on voit que la quantité d'oxigène des bases est moitié de celle de l'acide, ce qui conduit à la formule assez simple.

$$3\,\dddot{M}^{5}\,\dddot{P}^{4} + \dddot{F}^{5}\,\dddot{P}^{4} + 60\,Aq\,,$$

$$\text{ou } 3\,MaP^{2} + FeP^{2} + 6\,Aq.$$

En cherchant les proportions qui résultent de cette formule, on trouve :

		Oxigène.		
Acide phosphorique...	0,3652	0,2046	8.	
Oxide de fer.....	0,3495	0,0760	1	4.
Oxide de manganèse...	0,1123	0,0255	3	
Eau.....	0,1726	0,1535	6.	
	0,9996.			

Cette espèce a été désignée par M. Alluau sous le nom de *Huraulite*, parce qu'elle a été trouvée dans la commune des Huréaux.

II. *De l'Hétépozite.*

Cette substance n'est encore connue qu'en masses lamelleuses, présentant un clivage triple également facile mais peu net. La forme primitive qui dérive de ce clivage est un prisme rhomboïdal oblique sous l'angle de 100 à 101°; son éclat peu vif et gras est analogue à celui de la chaux phosphatée. Les lamelles ne sont pas assez réfléchissantes pour qu'on puisse se servir du goniomètre à réflexion pour mesurer l'angle compris entre les faces du clivage. La couleur de ce phosphate est un gris verdâtre un peu bleuâtre; il présente alors tout-à-fait l'apparence d'une substance pierreuse. Il éprouve une

certaine altération par l'action de l'air, car les fragmens possédant la couleur que je viens d'indiquer sont peu nombreux, et occupent ordinairement le centre de plus gros morceaux ; cependant j'en ai détaché plusieurs ayant de 2 à 3 lignes de côté. La couleur des parties altérées est un beau violet évêque ; son éclat vitreux est devenu demi-métallique. Le clivage, rendu plus facile par cette décomposition, est plus terne et encore moins réfléchissant ; seulement, comme les lames sont plus nettes, on peut y appliquer avec plus d'exactitude le goniomètre de M. Haüy.

La dureté de l'Hétépozite non altéré est assez grande ; il raie avec facilité le verre, mais non le quarz. Lorsqu'il est altéré, il est beaucoup moins dur, et il est alors rayé par une lame d'acier.

La pesanteur spécifique du premier est de 3.524 ;
Celle du second est de..... 3.390.

Il se dissout dans les acides avec un résidu très-léger de silice ; au chalumeau, il est fusible en émail brun foncé, ayant un éclat demi-métallique.

Pour analyser ce phosphate, on s'est servi du même procédé que pour le premier : la seule différence qu'on ait observée, c'est que le phosphate non altéré, dissous dans l'acide nitrique, a donné un dégagement assez considérable de gaz nitreux ; ce qui prouve, *à priori*, que le fer y est au *minimum*, résultat que nous avons été obligés de déduire du calcul pour la première de ces deux substances.

J'ai fait deux analyses de l'Hétépozite, l'une sur 2^{g}.50.

l'autre sur 2 grammes ; les résultats étant peu différens, je les ai réunis en une seule somme. Les $4^{g}.50$ employés donnent alors les proportions suivantes :

Acide phosphorique.....	1g,880 ;
Oxide rouge de fer.....	1 ,750 ;
Oxide rouge de manganèse...	0 ,809 ;
Perte au feu.....	0 ,198 ;
Résidu insoluble (silice)....	0 ,010.
	4 ,647.

L'augmentation que l'on remarque est due à la suroxidation des métaux ; en les réduisant au *minimum*, l'analyse devient :

		En centièmes.	Oxigène.	
Acide phosphorique.	1,880	0,4177	0,2340	6.
Oxide de fer.....	1,562	0,3489	0,0793	2.
Oxide de manganèse.	0,790	0,1757	0,0385	1.
Perte au feu.....	0,198	0,0440	0,0390	1.
Silice.....	0,010	0,0022		
	4,440	0,9835.		

D'après ces proportions, la quantité d'oxigène des bases est encore ici moitié de celle de l'acide. Elles conduisent à la formule suivante :

$$2\,\dddot{F}^{5}\,\dddot{P}^{4} + \dddot{M}^{5}\,\dddot{P}^{4} + 10\,Aq,$$
$$\text{ou } 2\,FP^{2} + MP^{2} + 10\,Aq.$$

En calculant, d'après ces formules, les proportions exactes de ce phosphate, on trouve celles qui suivent :

		Oxigène.	
Acide phosphorique...	0,4261	0,24	6.
Oxide de fer.....	0,3502	0,08	2.
Oxide de manganèse...	0,1810	0,04	1.
Eau.....	0,0449	0,04	1.
	1,0013.		

En comparant les deux phosphates que je viens de décrire, on voit qu'ils ont entre eux de grandes différences, et qu'on doit en faire deux espèces distinctes. Dans le premier, la proportion d'eau est considérable, et la quantité de fer est très-inférieure à celle du manganèse ; tandis que, au contraire, dans le second, il existe très-peu d'eau, et le fer y est dominant. Les formes cristallines confirment cette séparation.

La composition de ces phosphates s'oppose aussi au rapprochement qu'on serait peut-être porté à faire avec celui qui est depuis long-temps connu; de sorte qu'il me paraît certain qu'on doit admettre, dans le système minéralogique, trois combinaisons de phosphate de fer et de manganèse. Pour qu'on puisse les comparer, je vais transcrire ici le résultat de l'analyse que M. Berzelius a faite de l'ancien phosphate.

Acide phosphorique.....	0,3280 ;
Protoxide de fer.....	0,3190 ;
Protoxide de manganèse...	0,3260 ;
Phosphate de chaux.....	0,0320 ;
	1,0050 ;

qui conduit à la formule :

$$F^4 P^5 + mg^4 P^6.$$

Examen *chimique d'une tumeur encéphaloïde.*

Par MM. E. A. R. Serres, membre de l'Institut, et A. Baudrimont.

La tumeur qui fait le sujet de ce Mémoire existait dans toute la profondeur du foie, se prolongeait dans le ligament suspenseur de cet organe, et dans toute l'étendue de l'épiploon qui ne faisait que la recouvrir (1).

Ayant été frappés de l'analogie qui existait entre l'aspect de quelques parties de cette tumeur et la matière cérébrale, mais encore plus par l'odeur tout-à-fait semblable à celle du cerveau, que répandait cette substance, nous pensâmes à déterminer, par des moyens chimiques, si elle n'était réellement pas la matière cérébrale étudiée par M. Vauquelin.

Les quantités d'eau ayant été déterminées par les moyens ordinaires, et avec toutes les précautions nécessaires, pour la distinguer de celle retenue par la capillarité, a été trouvée de 0,65.

20 grammes de la substance encéphaloïde, dont l'eau avait été enlevée par la pression et l'intermède du papier joseph, furent broyés et mélangés avec 5 ou 6 parties d'alcool à 36°. Au bout de 24 heures de macération, on fit bouillir pendant un quart d'heure et l'on filtra. Après

---

(1) Cette tumeur a été trouvée chez une femme morte à l'hôpital de la Pitié. L'observation de la maladie, la description de la tumeur et les remarques auxquelles elle a donné lieu, seront publiées à part dans un des journaux de médecine.

le refroidissement, le liquide était laiteux, et après quelques heures, il commença à laisser déposer une matière floconneuse, blanchâtre, formant des stries légèrement nacrées lorsqu'on remuait le vase qui la contenait. De nouvel alcool étant remis sur la substance non épuisée, soumis ensemble à l'ébullition et filtrés, au bout de vingt-quatre heures, laissèrent déposer des lamelles nacrées de plusieurs millimètres de surface. La substance ayant été de nouveau traitée par l'alcool bouillant, il n'enleva presque plus rien. Toutes les liqueurs réunies furent filtrées à froid; il resta sur le filtre une matière poisseuse, blanche et satinée, qui l'avait tachée comme de l'huile aurait pu le faire. L'alcool filtré, étant soumis à l'évaporation, se troubla et laissa déposer une matière d'un rouge jaunâtre et moins consistante que la précédente parmi laquelle elle se trouvait mêlée. Le restant de l'alcool non évaporé était coloré, précipitait par l'eau de chaux et la teinture de noix de galle, et avait une saveur semblable à celle l'osmazome, mais en partie masquée par l'odeur nauséeuse du cerveau qu'il présentait encore.

Les mêmes essais ont été répétés plus tard pour déterminer la quantité de ces différens élémens : les deux matières grasses qui n'ont pu être suffisamment isolées pesaient ensemble 24 millig.; le résidu évaporé ou l'osmazome impur pesait 16 milligr.

Le résidu du traitement par l'alcool représentait presque, par son volume, celui de la substance employée; il était gris, sec, filandreux dans quelques parties et cassant dans d'autres. Traité par l'eau bouillante pendant plusieurs heures, il lui céda une très-petite

quantité d'un principe qui, après avoir été soumis à la filtration, précipitait par l'infusum de noix de galle, par une certaine quantité d'une dissolution de deuto-chlorure de mercure et se redissolvait dans un excès de la même dissolution; ce qui démontre évidemment que c'était de la gélatine dont le poids était de 24 milligr.

Le résidu était soluble à chaud dans une dissolution de potasse caustique, qu'il colorait fortement, et dans l'acide acétique qu'il colorait beaucoup moins. L'acétate de plomb étant ajouté à la première dissolution, ne précipitait pas en noir, comme l'a remarqué M. Vauquelin, en faisant subir un pareil traitement au résidu insoluble dans l'alcool de la matière cérébrale.

C'était de la fibrine dont le poids était 6 grammes 650 milligr.

Examen des deux matières grasses obtenues par le traitement alcoolique.

La matière blanchâtre obtenue par le premier traitement alcoolique de la matière encéphaloïde, jouissait des propriétés physiques qui ont déjà été indiquées; mais, de plus, lorsqu'on l'abandonne dans un vase ouvert, placé dans un endroit, même obscur, elle perd l'humidité qu'elle contient, devient translucide, se colore et paraît alors ressembler à la matière rougeâtre que l'on obtient en faisant évaporer l'alcool d'où la matière blanche s'était déposée.

Cette matière blanche est insoluble dans l'eau, à laquelle elle donne l'aspect d'une dissolution de savon. Si on les fait chauffer ensemble, ou si on y fait passer un

courant d'air, elles forment une multitude de bulles qui s'élèvent les unes sur les autres, et viennent crever à la surface. Lorsqu'au contraire la matière blanche est bien sèche, elle se boursouffle à peine en fondant. Elle se dissout dans l'alcool froid, mais beaucoup plus facilement dans l'éther; elle ne se liquéfie pas à 100°. La potasse caustique, dissoute dans l'eau, n'agit point sur elle, si ce n'est qu'elle semble en augmenter la consistance. L'acide sulfurique pur et concentré la colore en un rouge foncé, moins pourpre et moins beau que celui que prend la cholestérine placée dans les mêmes circonstances.

Toutes ces propriétés ont été étudiées comparativement sur la matière cérébrale provenant d'un cerveau humain; mais il faut que la matière blanche soit bien sèche pour prendre une couleur prononcée par l'acide sulfurique, sans quoi elle n'en prendrait qu'une rosâtre, très-pâle.

La matière blanchâtre de la tumeur encéphaloïde étant placée dans un creuset de platine et soumise à l'action de la chaleur, se fond et commence à se colorer avant que la dernière portion ne soit liquéfiée. Si on élève la température en plaçant le creuset sur les charbons ardens, elle commence par répandre une fumée noirâtre, fuligineuse et très-odorante. Plus tard, la matière s'enflamme et répand une fumée blanche, très-épaisse et inodore, que nous crûmes un moment être produite par de l'acide phosphorique formé par la combustion du phosphore en vapeur; mais un papier de tournesol humecté avec de l'eau distillée, n'indique pas la présence d'un acide. Le charbon noir et luisant qui restait dans le creuset fut très-long-temps avant d'être incinéré. Les cendres, lavées avec de l'eau distillée bouillante, n'indiquent, par

aucun réactif, la présence de l'acide phosphorique. L'expérience fut répétée avec le couvercle sur le creuset, il en sortit trois jets d'une flamme d'un blanc jaunâtre, fort remarquables par leur forme longue, étroite et lancéolée. Le résidu, incinéré et traité de la même manière par l'eau distillée, présenta le même résultat que dans l'expérience précédente. En traitant cette matière par de l'acide nitrique, on n'en obtint pas davantage. Enfin, en la traitant par du nitrate de potasse dont la pureté nous était connue, le mélange s'enflamma, et après l'avoir tenu en fusion pendant plus d'un quart d'heure, on le laissa refroidir et on le dissolvit dans l'eau distillée; la dissolution fut filtrée, et le carbonate de potasse qui s'était formé fut décomposé par l'acide nitrique, en n'en mettant, autant que possible, que la quantité nécessaire.

La dissolution fut soumise à l'ébullition pour chasser le restant de l'acide carbonique qui aurait pu y rester dissous. Elle manifesta un léger trouble par le chlorure de calcium, et un trouble plus apparent par l'eau de chaux qui y détermina même un léger précipité; craignant encore que ce ne fût du carbonate de chaux, on y fit passer un abondant courant d'acide carbonique qui ne le dissolvit pas : ce que fit très-facilement l'acide nitrique.

Cette matière fut distillée dans un appareil fermé et terminé par un tube plongeant dans l'eau, pour voir s'il ne s'y condenserait pas du phosphore; mais cela n'eut pas lieu. Il ne se trouva dans le tube que quelques gouttelettes liquides et jaunâtres, ayant une apparence huileuse.

En mettant une petite portion de cette substance sur

un charbon, plaçant au milieu une très-petite lamelle de fer poli, et chauffant le tout à la flamme de réduction au moyen d'un chalumeau, la lamelle ne fond pas; mais, au moyen d'une loupe, on s'aperçoit facilement que sa surface est altérée.

Etant mise sur une lame de platine polie, et placée au-dessus de la flamme d'une lampe à l'alcool, elle se fond sans couler ni s'étendre, se noircit promptement et finit par s'enflammer. Elle laisse sur la lame de platine une tache noire que la chaleur de la lampe à alcool ne peut faire disparaître; on ne peut non plus l'enlever par le frottement d'un linge humide. Si, au contraire, on la fait rougir dans un fourneau, la couleur noire disparaît entièrement, mais non sans laisser sur le platine des traces bien évidentes d'altération.

La cholestérine paraît avoir beaucoup d'analogie avec cette matière, mais elle en diffère essentiellement par son insolubilité presque absolue dans l'alcool froid, parce qu'elle ne noircit pas le platine d'une manière aussi indélébile, et parce qu'elle ne l'attaque pas.

L'éthal en diffère par son point de fusion et par sa volatilité.

La matière rouge paraît ne différer de la blanche que par sa consistance et sa couleur; encore la matière blanche, dont nous venons de décrire les propriétés, a toujours été employée lorsqu'elle était bien desséchée par évaporation spontanée; et, comme nous l'avons dit, elle n'était pas blanche, mais bien rouge. Ce changement de couleur paraît plutôt dû à l'action de l'air, quand ça ne serait que comme corps hygrométrique, qu'à celle de la lumière; car, quand on la laisse dans

un verre à expérience, elle devient d'abord rouge à la partie exposée à l'air libre, et le reste est blanc ; ce que l'on voit facilement au travers du verre. La matière rouge se comporte, dans toutes les circonstances, comme la matière blanche.

Nous pensons, sans cependant oser l'affirmer, que c'est une seule et même substance.

Enfin, en résumant ce qui vient d'être dit, cette tumeur paraît formée de :

Eau.....	65 ;
Fibrine.....	33,25 ;
Matières graisseuses, rouge et blanche, analogues à celles du cerveau, mais ne contenant que des traces de phosphore....	1,20 ;
Un principe immédiat, indéterminé par les chimistes, qui se transforme en gélatine par l'action de la chaleur, et que les anatomistes nomment *corps muqueux*.....	12 ;
Osmazome (1).....	08.
	99,65.
Perte.....	35.
Total.....	100.

(1) Nous n'avons pas signalé quelques sels que l'on obtient en incinérant la fibrine ; comme ils se trouvent partout, nous avons pensé qu'ils ne présenteraient aucun intérêt.

Du *Pouvoir thermo-électrique des métaux.*

Par M. Becquerel.

§ Ier. *Des effets électriques produits dans une lame ou un fil de métal, pendant que l'on chauffe l'une de leurs extrémités.*

La chaleur et l'électricité sont deux effets que l'on observe dans tous les phénomènes de la nature; lorsque l'un se manifeste, l'autre paraît ordinairement avec plus ou moins d'énergie. Leurs rapports mutuels sont donc indispensables pour la connaissance des propriétés physiques de tous les corps.

La plupart des physiciens du siècle dernier croyaient à l'identité de la chaleur et du fluide électrique, qu'ils appelaient *le feu élémentaire*. L'abbé Nollet s'exprimait ainsi : (*Leçons de physique*, t. VI, p. 252.) L'observation vient *ici à l'appui de l'expérience, et nous porte à croire de plus en plus que le feu, la lumière et l'électricité dépendent du même principe, et ne sont que trois modifications différentes du même être.* Ce n'est là qu'une hypothèse vague, fondée sur quelques faits que l'on a voulu trop généraliser.

Winterl précisa davantage les rapports immédiats qui peuvent exister entre la chaleur et l'électricité; car il conçut le premier l'idée que la chaleur était formée des deux principes de l'électricité. Cette conjecture ne fut appuyée d'aucune expérience propre à établir une théorie.

Davy vint ensuite, et montra que l'on pouvait rendre

incandescent un morceau de charbon, dans le vide, par le moyen d'un courant électrique très-énergique. Ce fait important donna un degré de plus de vraisemblance à la manière de voir de Winterl.

M. Seebeck, en découvrant les courans thermo-électriques; a établi de nouveaux rapports entre la chaleur et le fluide électrique, rapports qui jusqu'à présent n'ont conduit à aucune découverte importante sur l'identité présumée de ces deux principes. Néanmoins les faits qu'il a observés sont de nature à donner plus d'extension à la théorie de l'électricité.

M. Nobili, auquel la physique doit un grand nombre d'expériences ingénieuses et délicates, a envisagé la question d'une manière plus générale que l'on ne l'avait fait jusqu'à lui : il a cherché à prouver que tous les phénomènes électro-dynamiques sont dus au mouvement de la chaleur dans les corps conducteurs. Cette théorie est accompagnée d'observations importantes sur la question à laquelle elle se rattache. Dans l'état actuel de la science, il est bien difficile de se prononcer sur la nature de la chaleur et du fluide électrique, considérés comme provenant du même principe. Ce qu'il y a de mieux à faire, je crois, est de rechercher avec soin tous les rapports qui existent entre eux. En effet, de leur comparaison pourront résulter des notions importantes sur la cause qui les produit souvent simultanément. C'est la marche qui m'a paru la plus analytique.

Pour fixer de suite les idées sur une des causes qui produisent les phénomènes thermo-électriques, je pose le principe suivant, auquel j'ai été conduit par les expériences que je rapporterai ci-après. Quand un fil de

métal, ou une suite a, a', a'', etc. de molécules métalliques, liées entre elles par la force d'agrégation, est en contact, par une de ses extrémités a, avec une source de chaleur b, d'une nature quelconque, à l'instant où la chaleur commence à se propager, cette extrémité prend l'électricité positive, tandis que l'électricité contraire est chassée dans tous les sens ; mais, a' recevant de la chaleur de a, a'' de a', etc., il s'ensuit que la seconde molécule, qui s'échauffe aux dépens de la première, prend à celle-ci de l'électricité positive, et lui donne de l'électricité négative ; ainsi de suite pour les autres molécules. Dans le premier instant, on a donc une distribution d'électricité, semblable à celle qui est indiquée dans la figure (3) ; dans le second instant, on aura pareillement l'état que représente la figure (4), et ainsi de suite. Les électricités positives et négatives, qui s'accumulent autour de chaque molécule, se recombinent continuellement ; pendant tout le temps de la propagation de la chaleur, il se forme donc une suite de décompositions et de recompositions de fluide neutre. D'après cela, comme l'électricité est en mouvement, le fil ou le système ne manifestera aucune électricité libre tant qu'il sera isolé, ou du moins ne pourra manifester qu'un faible excès d'électricité négative, propre aux molécules extrêmes. Mais si, par un moyen quelconque, on lui enlève une des deux électricités, l'autre pourra être recueillie avec un condensateur.

Voici maintenant les faits sur lesquels cette théorie est établie :

On introduit un fil de platine dans un tube de verre fermé à la lampe par une de ses extrémités, et l'on fait

communiquer le bout libre de ce fil avec l'un des plateaux d'un condensateur de Volta, en évitant le contact des métaux hétérogènes ; puis, au moyen d'une lampe à alcool ou d'un autre foyer de chaleur, on chauffe jusqu'au rouge la partie du tube qui est fermée ; en général, on n'obtient aucun effet électrique, résultant de l'élévation de température. Cela se conçoit, d'après ce que j'ai exposé plus haut ; mais si l'on enroule, autour du bout du tube qui a été fermé, un fil de platine dont l'une des extrémités communique avec le sol, et que l'on chauffe fortement ce bout, de manière à le faire rougir, le fil de platine, qui est dans l'intérieur du tube, acquiert un excès assez fort d'électricité positive. Ce fait prouve que l'électricité négative du fil extérieur, qui est repoussée vers la partie non chauffée, s'écoule dans le globe, tandis que l'électricité positive de celle que l'on a fait rougir pénètre le tube de verre, dont la température est également très-élevée, et se rend sur le condensateur en suivant le fil intérieur. J'ai vérifié avec l'appareil de M. Rousseau que le verre, qui a été chauffé à 90 ou 80°, et même au-dessous, devient conducteur de l'électricité, même pour de très-faibles tensions.

On ne peut attribuer l'effet dont je viens de parler à l'une des deux électricités dégagées pendant la combustion : car le résultat est encore le même, quand, après avoir fait rougir fortement le tube, on retire le foyer de chaleur, et que l'on prend entre les doigts le bout libre du fil de platine extérieur ; seulement l'effet est moins marqué. Il faut donc admettre le phénomène tel que je l'ai expliqué, c'est-à-dire, une suite de décompositions et de recompositions de fluide électrique, peu-

dant le mouvement de la chaleur dans une barre de métal ; mais ce mouvement, comment dégage-t-il de l'électricité? est-ce par la vitesse de propagation ou de toute autre manière? C'est une question à laquelle on ne peut encore répondre : on doit se borner à étudier les phénomènes qui en résultent.

De plus, j'ai prouvé, il y a quelques années, que lorsqu'on élève la température de l'un des bouts d'un fil de platine, et que l'on pose l'autre dessus, il s'établit dans le creuset un courant tel, que le bout qui s'échauffe prend à l'autre l'électricité positive. Ce courant continue jusqu'à ce que l'égalité de température se soit établie entre les deux bouts. Ce fait, que l'on avait attribué à une solution de continuité dans le circuit, est évidemment dû à ce qui se passe pendant la propagation de la chaleur; car le bout qui est chaud doit donner à l'autre son électricité positive et en recevoir l'électricité contraire.

L'expérience suivante vient encore à l'appui de la théorie. Soit un circuit fermé *a*, *b*, *c*, fig. (5), formé d'un fil de platine, dont les deux bouts ont été soudés avec le plus grand soin ; toutes les parties peuvent alors être considérées comme homogènes. Si l'on élève la température de l'une d'elles, l'état d'équilibre de l'électricité ne sera pas troublé; cela se conçoit, puisque la propagation de la chaleur se fait également à droite et à gauche des points chauffés ; mais si l'on fait un nœud en *o*, et que l'on porte le foyer de chaleur à peu de distance en *F*, il se produit aussitôt un courant électrique, dont la direction indique que l'électricité positive va à gauche du point *o*. Ce résultat s'explique aisément ; en effet, le circuit ne

présente pas de solution de continuité ; ce phénomène doit donc provenir d'une différence dans la propagation ou le mouvement de la chaleur : or, le foyer étant en F, cette propagation se fait inégalement ; la partie Fo, dont la température est portée continuellement au rouge, se refroidit à cause de la présence de la petite masse o, laquelle, s'échauffant, prend l'électricité positive ; le courant suit donc la direction abc indiquée par la figure...

D'après cet exposé, il est assez naturel de supposer que, dans un circuit fermé, composé de deux fils ou barres de métal différent, si l'on élève la température d'une des soudures, et si le mouvement de la chaleur ne se fait pas de la même manière dans chaque métal, à droite et à gauche des points de jonction, il en résultera des effets électriques, qui étant inégaux et dirigés en sens inverse, produiraient un courant électrique dont l'intensité sera égale à leur différence. C'est ce que je vais démontrer dans les phénomènes thermo-électriques découverts par M. Seebeck.

§ II. *De la cause des courans thermo-électriques dans les circuits formés de métaux différens.*

Dans un circuit fermé $cac'b$, fig. (6), formé de deux fils, l'un de fer, l'autre de cuivre, soudés en c et c', si l'on maintient le point c et les points adjacens à droite et à gauche à une température constante, mais plus élevée que celle de c', en passant la partie oco' dans un tube de verre recourbé qui plonge dans un bain de mercure, ou a un courant qui suit la direction cab, et dont l'intensité est la même, tant qu'il n'y a pas de variations dans la température.

Une différence de température dans les parties de chaque métal qui avoisinent les points de jonction, n'est pas la cause qui influe sur la production des phénomènes thermo-électriques ; car si l'on porte le foyer de chaleur en *o* ou en *o'*, la chaleur ne tarde pas à gagner le point *c*, et le courant va toujours dans le même sens, quoique ce soit tantôt le fer, tantôt le cuivre qui ait la température la plus élevée. Il est probable que le rayonnement de la chaleur du cuivre au fer et du fer au cuivre, aux points du contact, est une des causes qui agissent avec le plus d'efficacité pour produire le courant.

Il est facile, en outre, de démontrer que ce courant est dû au mouvement de la chaleur d'un métal dans l'autre, et non à des effets chimiques, résultant de l'action de l'oxigène sur les métaux. On prend une cloche de verre, dans laquelle on pratique deux ouvertures latérales ; à chacune d'elles on fixe un double crochet en platine avec du mastic. Ces deux crochets communiquent l'un et l'autre intérieurement avec les bouts d'un fil formé de deux autres, platine et or, ou platine et fer, et extérieurement avec les extrémités du fil d'un multiplicateur ; puis l'on fait le vide sous la cloche et l'on y introduit du gaz hydrogène bien sec. Ces dispositions faites, on élève la température des points de jonction platine et or ou platine et fer avec une lentille ; il se développe aussitôt un courant électrique, absolument semblable à celui que l'on obtient dans l'air et pour la direction et pour l'intensité ; ainsi les altérations produites dans les métaux par l'oxigène, n'ont aucune influence sur la manifestation des courans thermo-électriques, qui sont dus seulement à la différence des mouvemens de la cha-

leur, quand elle passe d'une surface à une autre. Pour prouver ce dernier point, il faut mesurer avec exactitude l'intensité de chaque courant, et voir si elle n'est pas soumise à une certaine loi. J'ai commencé par construire une table qui donne avec exactitude les rapports entre les déviations de l'aiguille aimantée dans un galvanomètre et les intensités correspondantes du courant. La marche que j'ai suivie est la même que celle indiquée dans un de mes précédens Mémoires. Voici cette table. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXI, p. 371.)

Dévations de l'aiguille aimantée.	Intensités du courant électrique.	Déviations de l'aiguille aimantée.	Intensités du courant électrique.
1	0,50	28	20
2	1	29	21
3	1,50	30	22,65
4	2	31	23,92
5	2,50	32	25,20
6	3	33	26,20
7	3,50	34	27,20
8	4	35	28,74
9	4,50	36	30,28
10	5	37	32,12
11	5,55	38	34,14
12	6,10	39	36,07
13	6,62	40	38,00
14	7,15	41	40,70
15	7,85	42	43,40
16	8,55	43	46,47
17	9,27	44	49,55
18	10	45	51,59
19	10,85	46	53,63
20	11,70	47	56,77
21	12,50	48	59,92
22	13,30	49	63,96
23	14,22	50	68
24	15,14	51	72
25	16,35	52	72
26	17,57	53	
27	18,78	54	
		55	
		56	
		57	

J'ai soudé, par un de leurs bouts, un fil de platine et un fil de fer, dont les deux autres bouts communiquaient au fil de cuivre du galvanomètre. Les soudures ayant été mises dans de la glace fondante, excepté celle où le fer et le platine se réunissaient, on a élevé successivement la température de cette dernière; des circuits formés avec d'autres métaux ont été soumis à la même expérience, et l'on a obtenu les résultats suivans :

Métaux qui composent le circuit.	Températures de l'une des soudures.	Déviations de l'aiguille aimantée.	Intensités du courant.	Intensités calculées.
Fer et argent...	40°	52°	76	76
	30	45	56,76	57
	20	40	38	38
	10	27	18,80	19
Fer et cuivre...	40	..	....	80
	30	48	59,92	60
	20	41	40,70	40
	10	28	20	20
Cuivre et platine.	40	41	40,40	40
	30	36	30,28	30
	20	28	20	20
	10	18	10	10
Argent et étain.	40	..	....	..
	30	48	59,92	60
	20	41	40,70	40
	10	28	20	20
Cuivre et argent.	40	34	27,20	26,84
	30	28	20	20,13
	20	22	13,30	13,42
	10	13	6,60	6,71

On voit que si, dans ces divers circuits, on élève successivement la température d'une des soudures depuis zéro jusqu'à 40°, tandis que l'autre reste à zéro, l'intensité du courant électrique croît en raison de la tem-

pérature, c'est-à-dire que pour une température double, l'intensité du courant est double.

J'ai déjà fait voir, dans un précédent Mémoire, que plusieurs métaux, ceux surtout dont le terme de fusion était très-éloigné, jouissaient de la même propriété; mais je n'avais pas démontré qu'elle s'appliquait à tous les métaux pour des températures au-dessous de 50°. Les appareils n'avaient pas alors le degré de sensibilité qu'on leur a donné depuis, et qui permet maintenant d'apercevoir des rapports qu'on ne pouvait trouver avant. Quant à ceux qui existent entre les intensités des courans produits par le contact de divers métaux pour la même température, les premières expériences que j'ai faites pour y parvenir ont été sans succès. Je me bornai à former des circuits et à déterminer rigoureusement l'intensité du courant provenant de l'élévation de température à telle ou telle soudure. Toutes les fois que je changeais de circuit, les résultats cessaient d'être comparables; je ne tardai pas à en découvrir la cause : chaque circuit ne possédait pas le même pouvoir conducteur, à cause de la différence de grosseur et de longueur des fils métalliques, et de la nature de ces derniers. Je crus obvier à cet inconvénient en donnant aux fils les dimensions convenables; mais je n'atteignis pas encore le but; enfin, j'essayai si la perte que le courant éprouvait en passant d'un métal dans un autre, et qui variait suivant la nature de chacun d'eux, et par conséquent suivant chaque circuit, n'était pas un obstacle à la manifestation de la loi que je cherchais. Cette conjecture s'est vérifiée. Pour que la perte fût constamment la même dans toutes les expériences, je composai un circuit de tous les mé-

taux dont je voulais déterminer le pouvoir thermo-électrique. En ne changeant pas de circuit, la conductibilité se trouvait être toujours la même, et les résultats devenaient comparables. Toutes les soudures étaient à la température zéro, excepté une seule que je plaçais dans une source de chaleur, suivant la méthode que j'ai déjà indiquée. Le tableau suivant renferme les divers résultats.

Circuit n° 1.

Désignations des soudures.	Température de la soudure soumise à l'expérience.	Déviations correspondantes de l'aiguille aimantée.	Intensités du courant électrique.
+ — Fer étain....	20°	36,50	31,24
+ — Cuivre platine.	20	16	8,55
+ — Fer cuivre...	20	34,50	27,96
+ — Argent cuivre.	20	4	2
+ — Fer argent...	20	33	26,20
+ — Fer platine...	20	39	36,07
Cuivre étain..	20	7	3,50
+ — Zinc cuivre..	20	2	1
+ — Argent or....	20	1	0,50

A l'inspection de ce tableau, on voit sur-le-champ que, pour une température donnée de 20°, par exemple, chaque métal acquiert une puissance ou action thermo-électrique, telle que l'intensité du courant électrique que l'on obtient par l'élévation de température d'une soudure, est égale à la différence des quantités qui représentent chacune de ces actions. Par exemple, pour le fer et le cuivre, en désignant par P cette action ou cette puissance, on a P. fer — P. cuivre = 27,96 pour l'intensité du courant lorsqu'on élève la soudure fer, cuivre à 20°; de même pour le platine et le fer P. fer — P. platine = 36,07. En retranchant la première de la seconde, on a P. cuivre — P. platine = 8,11; or, l'expérience donne 8,55, qui en diffère peu. Pour la soudure fer, étain, P. cuivre — P. étain = 3,50; d'où P. fer — cuivre = 27,96 que donne l'expérience. Il est donc bien démontré que l'intensité d'un courant thermo-électrique est égale à la différence des actions thermo-électriques produites dans chaque métal par la même température; mais quel est ce genre d'action? quoiqu'il soit difficile d'y répondre, on entrevoit néanmoins la cause qui peut la produire. En effet, on a, en représentant la puissance ou action thermo-électrique du fer à 20° par x,

P. fer.....	x.
P. argent...	$x - 26,20$.
P. or.....	$x - 26,70$.
P. zinc.....	$x - 26,96$.
P. cuivre...	$x - 27,96$.
P. étain....	$x - 31,24$.
P. platine...	$x - 36$.

Dans cet arrangement, chaque métal est positif par rapport à celui qui le suit, et négatif par rapport à ceux qui le précèdent.

Si x était connu, le pouvoir thermo-électrique de chaque métal s'en déduirait; mais comme le fer est positif par rapport aux métaux mentionnés ci-dessus, on doit en conclure que sa valeur est supérieure à 36. De plus, on voit que l'or, l'argent, le zinc, et même le cuivre ont des pouvoirs à peu près égaux, puisqu'ils diffèrent de celui du fer de 28,20; 26,70; 26,96; 271,96. Or, quand on cherche parmi les propriétés calorifiques celles qui sont sensiblement les mêmes pour ces quatre métaux, on n'y voit que le pouvoir rayonnant qui s'y rapporte. Il faudrait donc admettre que dans le contact de deux métaux différens, le rayonnement de chaque surface, est le même que celui qui a lieu dans l'air, et que la différence des pouvoirs rayonnans détermine et le sens et l'intensité du courant; alors rien n'est plus facile que de déterminer x, car alors on a, d'après la table formée par M. de Leslie:

$$x : x - 26,70 :: 15 : 12.$$

15 et 12 sont les pouvoirs rayonnans du fer et de l'or, il est facile ensuite de trouver les valeurs relatives aux métaux.

P.	fer.....	133,50.
P.	argent...	107,30.
P.	or.....	106,80.
	zinc.....	106,54.
	cuivre...	105,54.
	étain....	102,26.
	platine...	97,50.

Ces valeurs se rapportent à une conductibilité électrique donnée; car, si l'on surchargeait le circuit, les nombres ci-dessus ne seraient plus les mêmes ; mais rien n'est plus aisé que d'obvier à cet inconvénient. P. fer — P. cuivre est proportionnelle à la température et au pouvoir conducteur du circuit; si donc l'on représente cette différence par δ pour un circuit dont le pouvoir conducteur électrique est 1 et la température 1, on aura pour un pouvoir m et une température t.

$$P.\ \text{fer} - P.\ \text{cuivre} = mt\delta;$$

de même :

$$P.\ \text{fer} - P.\ \text{platine} = mt\delta';$$

ainsi de suite, etc.

Il résulte de là que le rapport $\frac{mt\delta}{mt\delta'} = \frac{\delta}{\delta'}$ est indépendant du pouvoir conducteur du circuit et de la température. Il est encore le même pour un circuit quelconque, en employant une température t' et un pouvoir conducteur m'; car le facteur $m't'$ disparaît. L'expérience vérifie complètement ce résultat théorique, comme on peut le voir ci-après.

Circuit n° 2.

Désignation des soudures.	Température de la soudure soumise à l'expérience.	Déviations de l'aiguille aimantée.	Intensité du courant électrique.
+ — Fer platine. . . .	20	43	46,50
+ — Fer cuivre.	20	39,50	35,18
+ — Cuivre platine. .	20	20	11,70
Cuivre plomb. . .	20	7,50	3,75

Circuit n° 3.

Désignation des soudures.	Température de la soudure.	Déviations de l'aiguille aimantée	Intensité du courant.
+ — Fer cuivre....	20	40°	38
+ — Fer platine.....	20	44,75	51
Cuivre platine..	20	22	13,30

Dans le circuit n° 1, on trouve $\frac{P.\,\text{fer} - P.\,\text{plat.}}{P.\,\text{fer} - P.\,\text{cuiv.}} = \frac{36,07}{27,96} = 1,29.$

Dans le circuit n° 2, $\frac{P'.\,\text{fer} - P'.\,\text{plat.}}{P'.\,\text{fer} - P'.\,\text{cuiv.}} = \frac{46,50}{35,18} = 1,32.$

Dans le circuit n° 3, $\frac{P''.\,\text{fer} - P''.\,\text{plat.}}{P''.\,\text{fer} - P''.\,\text{cuiv.}} = \frac{51}{38} = 1,34.$

Ces rapports sont sensiblement égaux, comme l'indique la théorie; car les légères différences qui existent entre eux sont dans la limite des erreurs que l'on peut commettre en mesurant des phénomènes aussi délicats que ceux qui font l'objet de ce Mémoire.

La moyenne de ces trois nombres, 1,32, est le rapport des différences fer-platine et fer-cuivre pour un pouvoir conducteur quelconque et une température aussi quelconque, mais inférieure à 50°. En faisant $P.\,\text{fer} - P.\,\text{platine} = 1737$, $P.\,\text{fer} - P.\,\text{cuivre} = 1$, et adoptant encore le rapport $\frac{P.\,\text{fer}}{P.\,\text{cuivre}} = \frac{15}{12}$, on aura :

Métaux.	Pouvoirs thermo-électriques.
P. fer.....	5.
P. argent....	4,07.
P. or.....	4,052.
P. zinc.....	4,035.
P. cuivre....	4.
P. étain.....	3,89.
P. platine...	3,68.

Ces valeurs seront les mêmes pour un circuit quelconque et pour tous les cas où les différences entre les pouvoirs thermo-électriques des métaux croissent comme les températures ; ce qui a lieu pour celles qui sont au-dessous de 50°, et dans la supposition où ces pouvoirs seraient proportionnels aux pouvoirs rayonnans des métaux. C'est en faisant de nouvelles expériences qu'on pourra voir jusqu'à quel point est exacte cette hypothèse fondée sur un fait qui paraît fondamental.

Dans le cas où elle ne le serait pas, on aurait toujours pour les pouvoirs thermo-électriques :

P. fer.....	$= x.$
P. argent....	$= x - 0,93.$
P. or.....	$= x - 0,948.$
P. zinc.....	$= x - 0,965.$
P. cuivre....	$= x - 1.$
P. étain.....	$= x - 1,11.$
P. platine....	$= x - 1,32.$

Toutes ces valeurs sont indépendantes du plus ou moins de chaleur et du refroidissement dans l'air, de la partie des fils ou barres situés au dehors de la source de chaleur. Il suffit, pour le prouver, de former un circuit

de plusieurs fils alternatifs de fer et de cuivre, n'ayant pas les mêmes dimensions en longueur et en grosseur, et d'élever successivement la température de chaque soudure au même degré, toutes les autres étant à zéro, et de voir quelles sont les intensités des courans. L'expérience montre que ces intensités sont égales. Je me borne à rapporter les expériences faites avec un seul circuit.

Dimensions des fils formant un même circuit.	Températures des soudures.	Déviations de l'aiguille aimantée.
Fer, long. 3 décim., diam. 3 milli. Platine, long. 1 déc., diam. 3 mill.	15°	14°
Fer, long. 1 décim., diam. 3 milli. Platine, long. 1 déc., diam. 1 mill.	15	14
Fer, long. 3 décim., diam. 1 milli. Platine, long. 3 déc., diam. 1 mill.	15	14
Fer, long. 3 décim., diam. $\frac{1}{5}$ de mill. Platine, long. 3 déc., diam. $\frac{1}{5}$ de mill.	*idem*.	*idem*.
Fer, long. 3 décim., diam. $\frac{1}{5}$ de mill. Platine, long. 3 déc., diam. $\frac{1}{10}$ de mil.	*idem*.	*idem*.
Fer, long. 3 déc., diam. $\frac{1}{5}$ de mill. Platine, long. 3 déc., diam. $\frac{1}{10}$ de mil.	*idem*.	*idem*.

On peut objecter à cette permanence dans l'égalité de l'intensité des courans que la conductibilité du circuit étant diminuée par la présence de fils très-fins de platine et de fer, il ne passe plus alors qu'un courant d'une certaine intensité, et qu'au-delà aucun accroissement ne saurait être rendu sensible; à cela on répond que s'il en était ainsi, on devrait trouver une certaine température inférieure à 50°, passé laquelle le courant n'augmente

plus, et comme cette circonstance ne se présente pas, puisque l'intensité augmente comme la température, il faut donc admettre que pour la même conductibilité électrique et la même température inférieure à 50°, l'intensité du courant est indépendante de la longueur et du diamètre des fils.

On peut vérifier, avec les résultats précédens, le fait bien connu que lorsque la température est la même dans toutes les parties d'un circuit composé de fils de différens métaux, le courant est nul, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de développement d'électricité. Il faut pour cela que la somme des nombres qui représentent l'intensité des courans, pris chacun avec leurs signes, soit égale à zéro.

Je prends le circuit fer, platine, argent, cuivre, et j'affecte du signe + le nombre qui représente l'intensité du courant qui va à droite, et du signe — celui relatif au courant qui suit une direction opposée; on aura, en représentant les points de jonction des métaux par a, b, c, d et par A, B, c, D les intensités des courans dans les mêmes points.

$$B = +0{,}39 \qquad A = -1{,}32.$$
$$D = +1{,}00 \qquad C = -0{,}07.$$

Or, comme la somme $A + B + c + D = 0$, le courant doit être nul; dans tout autre circuit on trouve la même chose. Cet accord entre les résultats de l'expérience justifient leur exactitude.

Dans un autre Mémoire, je ferai connaître les pouvoirs thermo-électriques des métaux pour des températures au-dessus de 50°. Les résultats que j'ai déjà obtenus

pour quelques-uns, entre autres pour l'or et l'argent, et que je ne rapporte pas ici dans la crainte d'abuser trop long-temps des momens de l'Académie, donneront plus d'extension encore à la théorie que j'ai exposée précédemment.

Je ne terminerai pas sans tirer quelques conséquences des faits qui ont fait l'objet de ce Mémoire.

Il est généralement admis que l'orsqu'une barre métallique plonge par un de ses bouts dans un milieu plus chaud que l'air environnant, chaque point infiniment petit de cette barre reçoit de la chaleur par le contact du point qui précède, et en communique à celui qui le suit; qu'un même point est influencé non-seulement par ceux qui le touchent, mais encore par ceux qui l'avoisinent à une petite distance, en avant et en arrière, de manière qu'il se produit, dans l'intérieur de la barre, un véritable rayonnement de molécule à molécule; d'où il résulte que chaque point intérieur du corps communique de la chaleur à tous ceux qui l'environnent à une petite distance, et en reçoit d'eux l'excès de cette seconde quantité sur la première, détermine la quantité dont sa température propre s'accroît à chaque instant.

Les actions électriques observées pendant la propagation de la chaleur, dans une barre métallique, produisent des effets analogues. Si l'on considère, par exemple, une molécule de cette barre recevant successivement de la chaleur et en communiquant aux molécules voisines, les électricités positives et négatives qui l'entourent, exercent des actions attractives et répulsives sur les électricités des molécules situées à peu de distance. Ainsi, tant qu'il y a rayonnement de chaleur d'une molécule à

l'autre, il y a pareillement actions électriques à distance, deux effets qui ont de l'analogie ensemble et qui concourent à établir un nouveau rapport entre la chaleur et le fluide élastique.

Les effets électriques qui ont lieu pendant l'échauffement et le refroidissement des corps font naître plusieurs conjectures que je ne dois pas passer sous silence. Une partie de l'électricité atmosphérique ne serait-elle pas due à une cause semblable?

Considérons un instant une portion de l'atmosphère dans un calme parfait et ayant partout la même température, l'état d'équilibre de son électricité ne saurait être troublé; mais si, par une cause quelconque, il survient un courant d'air plus froid qui pénètre cette portion, celle-ci se refroidira, prendra l'électricité négative et l'autre l'électricité positive. Le contact des molécules étant de peu de durée, en raison de la vitesse du courant, chacune d'elles devra conserver une partie de l'électricité qui s'est dégagée pendant le changement de température. Si les portions qui se sont refroidies renferment des vapeurs aqueuses, elles se condenseront, s'empareront de l'électricité et formeront un nuage chargé d'électricité négative. Dans le cas où l'air froid contient aussi des vapeurs, on a un nuage possédant l'électricité positive.

On a observé qu'en général l'air qui est à une certaine distance des maisons et des arbres possède l'électricité positive dans les temps froids et sereins; cela se conçoit, car l'air froid qui se trouve en contact avec la terre, après s'être échauffé à ses dépens, s'élève en raison d'une pesanteur spécifique moindre, et emporte avec lui l'électricité positive qu'il a prise pendant son réchauffement.

Je ne m'étendrai pas davantage sur les conséquences que l'on peut tirer des faits consignés dans ce Mémoire, lesquels faits sont de nature à établir de nouveaux rapports entre la chaleur et le fluide électrique. Des recherches ultérieures préciseront davantage ces rapports, et formeront probablement des élémens à la théorie de la chaleur.

Mémoire *sur la réaction de torsion des lames et des verges rigides.*

Par M. Félix Savart.

(Lu à l'Académie des Sciences le 3 août 1829.)

Les lois de la force de torsion des fils tendus par des poids ont été déterminées par Coulomb avec beaucoup d'exactitude, et la balance de torsion, inventée par cet habile observateur, est devenue l'un des instrumens de précision le plus généralement employés par les physiciens. Il était naturel de présumer que ces lois pourraient s'étendre aux verges cylindriques rigides, en supposant que la rigidité produise dans les verges exactement le même effet que le poids tendant pour les fils flexibles : M. Poisson, dans son Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des corps élastiques, a effectivement trouvé que les lois de la torsion des verges cylindriques étaient les mêmes que celles que Coulomb avait données pour les fils tendus ; et M. Cauchy est encore retombé sur le même résultat d'analyse, en embrassant dans son calcul le cas plus général de la torsion des verges à sections rectangulaires, dont les côtés seraient entre eux

dans des rapports quelconques. Il devenait donc indispensable de reprendre les recherches expérimentales de Coulomb, et de les étendre au cas des verges cylindriques, ou prismatiques à sections rectangulaires, ou même triangulaires, afin de voir jusqu'à quel point l'analyse et l'observation pourraient s'accorder ensemble : tel est le but que je me suis proposé dans ce travail (1).

§ Ier. *Exposé des moyens d'expérience employés dans ces recherches.*

Deux procédés bien distincts se présentent à l'esprit pour tordre, d'un arc déterminé, une verge cylindrique ou prismatique ; l'un consisterait à la placer verticalement, son extrémité supérieure étant fixée dans un étau, et à agir sur son extrémité inférieure au moyen d'un levier composé de deux branches horizontales égales, tirées en sens contraire par des cordons qui passeraient sur des poulies, et auxquels on suspendrait des poids : l'autre consisterait à placer la verge horizontalement, l'une de ses extrémités étant fixée dans un étau, et l'autre étant appuyée contre une pointe conique

(1) Dans un travail sur la résistance du fer forgé, présenté à l'Académie des Sciences en 1819, M. Duleau, ingénieur des Ponts et Chaussées, avait déjà déterminé, par l'analyse et par l'expérience, les lois de la torsion des verges cylindriques, et il avait même pressenti les lois de la torsion des verges carrées ; mais ces expériences ayant été faites sur une seule substance, et dans l'unique but de fournir aux ingénieurs des renseignemens exacts sur la résistanee du fer forgé, leur auteur ne s'était pas attaché à donner à son appareil de torsion toute la perfection qu'il y aurait infailliblement apportée, s'il se fût agi d'expériences de précision ; de sorte que ce travail, si remarquable d'ailleurs par le grand nombre de faits qu'il contient sur la résistance que le fer oppose à la flexion, à la pression, etc., ne pouvait pas dispenser de reprendre la question générale de la torsion des verges de forme et de substance quelconques, exactement au même point où Coulomb l'avait laissée.

dont le sommet correspondrait au centre même de figure de la petite face qui forme le bout de la verge, où l'on pratiquerait, à cet effet, une petite cavité destinée à recevoir le sommet du cône : dans cette disposition, la verge pourrait être tordue au moyen d'un simple bras de levier dirigé perpendiculairement à sa longueur et fixé tout près de son extrémité mobile. On conçoit que le premier de ces procédés serait bien plus sujet à erreur que le second, à cause du frottement considérable qui serait exercé sur les axes des poulies, quelque précaution qu'on prît d'ailleurs pour les rendre aussi mobiles que possible : en outre, la nécessité où l'on serait de suspendre des poids égaux à l'extrémité de chacun des bras du levier rendrait ce procédé peu commode pour l'observation. Le frottement de la pointe, dans la seconde disposition, est bien aussi une cause d'erreur ; néanmoins on s'en aperçoit peu à l'observation, parce que, s'il était exprimé en poids, il ne serait jamais qu'une très-petite fraction des poids qu'il faut employer pour tordre les verges. Ces considérations m'ont déterminé à faire usage du second procédé de préférence au premier.

Afin de n'être pas obligé de faire construire un appareil particulier pour faire ces expériences, je me suis servi d'un étau ordinaire, d'environ 25 kilog., fixé horizontalement sur un établi de menuisier, et qui était destiné à saisir l'une des extrémités de la verge, tandis que l'autre extrémité était appuyée contre le sommet d'un petit cône pratiqué à l'extrémité d'un cylindre d'acier qui était fixé, à l'aide de brides et de vis, à un corps immobile. Une forte barre de fer ou de cuivre, percée, au milieu de sa longueur, d'un trou rectangulaire ou

carré, selon le contour de la section de la verge, embrassait l'extrémité de cette dernière d'une manière inébranlable, et servait à la tordre au moyen de poids suspendus à un fil d'acier très-fin, dont l'extrémité supérieure, contournée en boucle, reposait sur un petit couteau vissé dans la barre. Par cette disposition, la longueur du bras de levier était toujours la même ($0^m,111$), et son propre poids n'agissait pas pour tordre la verge, de sorte qu'on n'avait besoin que de tenir compte des poids suspendus après le fil d'acier. Quant aux moyens de mesure, ils consistaient en un arc de cercle divisé (division décimale), dont le rayon était d'environ 25 centim., et qui était percé à son centre d'un trou au travers duquel passait la partie cylindrique de la pointe, autour de laquelle il se mouvait à frottement rude, de sorte qu'on pouvait le fixer au moyen d'une pince à telle hauteur qu'on voulait, ce qui était indispensable pour faire coïncider un trait quelconque de la division avec un semblable trait pratiqué à l'extrémité d'une longue aiguille attachée au bras du levier : cette coïncidence était observée au moyen d'une forte loupe placée à l'extrémité d'un tuyau d'environ 2 décimètres de longueur et d'un petit diamètre, afin d'empêcher que l'œil pût se placer, tantôt plus haut, tantôt plus bas : cette loupe était d'ailleurs montée sur un pied mobile, qui permettait de l'élever et de l'abaisser à volonté.

On conçoit que, par cette disposition, il pouvait arriver que, quand on avait tordu la verge d'un certain arc, la force cessât d'agir perpendiculairement à l'extrémité du levier : pour remédier à cet inconvénient, on avait soin de placer un contre-poids convenable vers

celle des extrémités du levier qui était libre, et de ramener toujours ce dernier à l'horizontalité lorsque les poids étaient suspendus au petit fil d'acier. Enfin, lorsqu'on faisait usage de poids considérables, on avait soin de placer un niveau à bulle d'air sur la mâchoire inférieure de l'étau, afin de s'assurer si aucun dérangement n'était survenu dans cette partie de l'appareil, et d'y remédier si cela était nécessaire.

Comme toutes les expériences rapportées dans ce travail ont, en général, été faites de la même manière, je ne m'arrêterai pas à les décrire chacune en particulier; je me bornerai à les présenter sous forme de tableaux, en les réunissant par groupes, dont chacun, considéré isolément, embrassera l'une des lois de la réaction de torsion.

§ II. *Rapport des arcs de torsion avec les forces qui les produisent, lorsque la longueur reste constante.*

Pour les fils flexibles tendus par des poids, les arcs de torsion étant constamment proportionnels au moment de la force, lorsque la longueur reste la même, il était très-présumable qu'il en serait de même pour les verges cylindriques; mais il n'était pas aussi facile de prévoir ce qui arriverait dans le cas où les verges seraient parallélépipédiques, ou lorsqu'elles se transformeraient en des lames ou plaques plus ou moins larges et minces. Toutefois l'expérience montre que la loi qui convient aux fils tendus par des poids est encore celle qui convient aux verges et aux lames, quel que soit le contour de leur section transversale.

Cylindre de laiton tiré à la filière ;

Diamètre..... $0^m,00672$;
Longueur.... 0 ,649.

Arcs de torsion.	Poids observés.	Poids calculés.
1°.	160 gram.	160 gram.
2	320	320
3	480	480
4	640	640
5	798	800
6	957	960
7	1115	1120
8	1275	1280
9	1434	1440
10	1590	1600

Si l'on regarde comme exact le poids de 160^g, qui correspond dans cette expérience à un arc d'un seul degré, les poids calculés d'après la loi de la proportionnalité de la force à l'arc de torsion, seront, jusqu'à un arc de 10 degrés, tels que le représente la troisième colonne du tableau précédent : il ne commence à y avoir de différence entre l'expérience et le calcul que quand l'arc devient plus grand que 4 degrés ; or, cette différence est de 10 grammes pour l'arc de 10°, au-delà duquel l'expérience n'a pas pu être continuée, parce que le métal commençait à se tordre d'une manière permanente. Les expériences qui suivent montreront que cette différence, d'ailleurs légère, doit être attribuée à la presqu'impossibilité de serrer un cylindre entre les mâchoires d'un étau, sans qu'il puisse s'y mouvoir d'une

petite quantité, lorsqu'une force extérieure un peu considérable agit pour le faire tourner. On pourrait objecter qu'en le serrant très-fortement, on parviendrait à l'empêcher de tourner; mais alors on l'aplatirait d'une quantité notable, et il ne serait plus dans les conditions où l'on suppose qu'il doit être.

Verge prismatique carrée de cuivre, tirée à la filière;

Longueur. . . . . $0^m,6567$;
Côté du carré. . . 0 ,00566.

Arcs de torsion.	Poids observés.	Poids calculés.
1°.	126 gram.	126 gram.
2	252	252
3	378	378
4	505	504
5	630	630
6	757	756
7	880	882
8	1008	1008
9	1135	1134
10	1258	1260
11	1388	1386
12	1515	1512

Dans cette expérience, les poids sont exactement proportionnels aux arcs, jusqu'à celui de 5 degrés, et en calculant les autres d'après ceux-ci, on voit que l'accord, entre la deuxième et la troisième colonne, peut être regardé comme parfait, car une différence de quelques grammes peut être considérée comme nulle, lorsqu'il s'agit de poids un peu considérables.

Verge à section rectangulaire.

La même précision que nous venons d'observer pour les verges prismatiques carrées, se retrouve dans celles dont la section est un rectangle dont les côtés diffèrent peu entre eux, comme on peut le voir dans le tableau suivant.

Verge de laiton, tirée à la filière;

Longueur..... 0^m,997;
Epaisseur..... 0 ,00356;
Largeur..... 0 ,0092.

Arcs de torsion.	Poids observés.	Poids calculés.
1°.	55g,5	55g,739
2	111	111 ,478
3	167	167 ,217
4	223 ,5	222 ,956
5	279	278 ,695
6	334	334 ,434
7	390	390 ,173
8	447	445 ,912
9	501	501 ,651
10	557	557 ,390
11	612 ,7	613 ,129
12	670	668 ,868.

Dans cet exemple, comme les poids qui correspondaient aux arcs de 1, 2, 3, 4 degrés ne s'accordaient pas parfaitement entre eux, j'ai additionné tous les nombres donnés par l'expérience, et je les ai divisés par la somme des degrés de tous les arcs, afin d'obtenir un degré moyen,

et c'est à l'aide de ce degré ainsi obtenu que la troisième colonne a été calculée.

A mesure que les lames deviennent plus larges et plus minces, c'est-à-dire, à mesure qu'on peut mieux les fixer entre les mâchoires de l'étau et après le bras de levier, la loi de la proportionnalité de la force à l'arc de torsion se vérifie avec une plus grande exactitude.

Lame de verre à vitre ;

Longueur..... 0^m,63 ;
Largeur..... 0 ,0544 ;
Epaisseur moyenne... 0 ,001516.

Arcs de torsion.	Poids observés.
1°.	70 grammes.
2	140
3	210
4	281
5	350
6.	420.

Il est à remarquer que la structure du verre approchant beaucoup plus de l'homogénéité que celle des métaux, c'est sans doute à cela qu'il faut attribuer que la loi s'est vérifiée jusqu'à l'arc de six degrés dans l'exemple précédent, limite qui n'a pu être dépassée dans la crainte que la lame ne se brisât.

Lame d'acier fondu laminée ;

Longueur..... 0^m,2194 ;
Largeur..... 0 ,05187 ;
Epaisseur..... 0 ,00117.

Arcs de torsion.	Poids observés.	Poids calculés.
1°.	98 gr.	98 gr.
2	196	196
3	294	294
4	392	392
5	491	490
6	589	588
7	685	686
8	784	784
9	882	882
10.	979.	980.

La loi dont il s'agit s'étend non-seulement aux lames à section transversale rectangulaire, dont les côtés sont entre eux dans des rapports quelconques, mais elle s'étend encore aux verges dont la section est un triangle équilatéral, de sorte qu'il est naturel de conclure de ces diverses expériences qu'elle se vérifierait, quelle que fût la section des verges.

Verge prismatique triangulaire de cuivre, tirée à la filière;

Longueur. . . . . $0^m,6383$.
Côté du triangle. . . $0\ ,0088$.

Arcs de torsion.	Poids observés.	Poids calculés.
1°.	$141^g,5$	$141^g,5$
2	283	283
3	426	424,5
4	566	566
5	708	707,5
6	850	849
7	990	990,5
8.	1130.	1132.

§ III. *Loi des longueurs.*

Verge carrée d'acier fondu, tirée à la filière ;

Torsion de..... 1°.
Côté du carré... $0^m,00572$.

Longueurs en décimètres.	Poids observés.	Poids calculés.
12	132 gr.	132 gr.
11	145	144
10	159	158,4
9	175	176
8	198	198
7	226	226,3
6	263	264
5	317	316,8
4	395	396
3	525	528
2	787	792
1.	1575.	1584.

Il résulte, de la comparaison des nombres contenus dans la deuxième colonne aux longueurs indiquées dans la première en décimètres, que les dimensions transversales restant constantes, l'arc de torsion restant également constant, les poids sont en raison inverse de la longueur, et que, par conséquent, les deux dimensions transversales restant les mêmes ainsi que les poids, les arcs de torsion sont directement proportionnels aux longueurs ; car, si l'on suppose cette loi exacte et que l'on fasse le calcul, en partant du poids qui se rapporte à la plus grande longueur, on obtient les nombres contenus

dans la troisième colonne, nombres qui diffèrent très-peu de ceux qui leur correspondent dans la seconde. On remarque seulement que, pour les longueurs de 4, 3, 2, 1 décimètres, les poids donnés par l'expérience deviennent un peu trop faibles, et d'autant plus que la longueur est moins grande; ce qui provient évidemment de ce que la verge ayant alors une grosseur considérable relativement à sa longueur, elle se tordait d'une manière permanente, à la vérité d'un très-petit arc; mais néanmoins cela suffisait pour rendre l'observation incertaine au point qu'il était presque impossible d'apprécier le poids exactement, même à 10 ou 20 grammes près.

Cette loi n'est pas limitée au cas de la verge carrée; elle convient aussi aux verges cylindriques, à celles dont la section est un triangle équilatéral; elle s'étend même au cas des lames ou plaques larges et minces.

Lame de verre;

Largeur... 0,0544;
Epaisseur.. 0,001516;
Torsion de 1°.

Longueurs.	Poids.
0^m,63	70 gr.
0 ,315	140.

Planche de chêne;

Largeur... 0^m,096;
Epaisseur.. 0 ,0017;
Torsion de 1°.

Longueurs.	Poids.
$0^m,5764$	$3^g,93$
0 ,2882.	7 ,87.

Verge prismatique triangulaire de cuivre.

Côté du triangle... $0^m,0088$;
Torsion de..... 1°.

Longueurs.	Poids observés.	Poids calculés.
$0^m,637$	$141^g,5$	$141^g,5$
0 ,492	183 ,5	183 ,2
0 ,360	249 ,5	250 ,37
0 ,2415	372 ,5	373 ,23
0 ,154.	580.	585 ,29.

§ IV. *Loi des sections transversales semblables.*

1°. *Verges cylindriques.*

Verges cylindriques de cuivre, tirées à la filière;

Longueur commune... $0^m,649$.

N° 1. Diam. $0^m,0024$.		N° 2. Dia. $0^m,00458$.		N° 3. Dia. $0^m,00691$.		N° 4. Dia. $0^m,00904$.	
Poids observés.	Poids calculés.	Poids observés.	Poids calculés.	Poids observés.	Poids calculés.	Poids observés.	Poids calculés.
.....	$2^g,97$	$41^{gr.}$	$41^g,17$	$207^{gr.}$	$207^{gr.}$	$580^{gr.}$	$580^{gr.}$
$5^g,95$	5 ,94	83	82 ,34	415	414	1155	1160
8 ,90	8 ,91	125	123 ,51	625	621	1745	1740
11 ,90	11 ,88	166	164 ,68	830	828	2320	2320
14 ,85	14 ,85	205	205 ,85	1030	1035		
17 ,83	17 ,82	248	247 ,02	1240	1242		
20 ,80	20 ,79	287	288 ,19	1450	1449		
23 ,80	23 ,76	327	329 ,36	1660	1656		
26 ,75	26 ,73						
29 ,70	29 ,70						
32 ,65	32 ,67						
35 ,60	35 ,64						
38 ,60	38 ,61						
41 ,55	41 ,58						
44 ,56	44 ,55						

Si on élève à la quatrième puissance les diamètres de ces quatre cylindres, on aura les nombres suivans : 33,1776; 440,00935696; 2279,88105361; 6678,41990656, qui sont entre eux comme les nombres 1; 13,262; 68,717; 201,293 : d'un autre côté, les poids étant entre eux comme les nombres 1; 13,862; 69,697; 195,286, on peut conclure de cette expérience que la longueur et l'arc de torsion restant constans, les poids sont en raison directe de la quatrième puissance du diamètre, et que, par conséquent, la longueur et le poids restant constans, les arcs sont en raison inverse de la quatrième puissance du diamètre ou du carré de l'aire de la section transversale. On pourrait cependant remarquer que les nombres 201,293 et 195,286 diffèrent entre eux d'une quantité assez notable; mais il faut observer que le cylindre n° 4 ayant un diamètre de près d'un centimètre, il ne pouvait être tordu que par des poids considérables, et que, quand il était abandonné à lui-même, il ne revenait pas parfaitement à sa première situation; ce qui rendait l'observation des arcs très-longue et très-difficile : enfin, les verges de cuivre que j'ai employées ayant été tirées à la filière, elles n'étaient pas exactement cylindriques, de sorte que les diamètres indiqués dans le tableau ne sont que des moyennes d'un grand nombre de mesures prises suivant diverses diamétrales; et si l'on fait attention que si le diamètre du n° 4 était diminué d'environ $\frac{7}{100}$ de millimètre, la différence deviendrait presque nulle, on sera surpris que l'expérience s'accorde si bien avec le calcul.

2°. *Verges carrées.*

Verges prismatiques carrées de cuivre, tirées à la filière;

Longueur commune... $0^m,649$.

Arc de torsion.	N° 1. Côté du carré $0^m,00468$.	N° 2. Côté du carré $0^m,00566$.	N° 3. Côté du carré $0^m,00918$.
	Poids.	Poids.	Poids.
1°.	$59^g,5$	$127^g.5$	$880^{gr.}$
2	119	255	1760
3	178 ,5	382 ,5	2640
4	238	509.	3520.
5	297 ,5		
6.	357.		

Les côtés des sections transversales de chacune de ces verges étant élevés à la quatrième puissance, on obtient les nombres suivans : 479,71512576; 1026,27966736; 7101,83740176, qui sont entre eux comme les nombres 1; 2,1393; 14,8043 : tandis que les poids correspondans sont comme les nombres 1; 2,1429; 14,7899; d'où l'on doit tirer cette conséquence que la longueur de la verge et l'arc de torsion restant constans, les poids sont en raison directe de la quatrième puissance du côté du carré; par conséquent, la longueur et le poids restant constans, les arcs sont en raison inverse de la quatrième puissance du côté du carré, ou du carré de l'aire de la section transversale.

Pour les trois verges de cette expérience, les poids étaient sensiblement proportionnels aux arcs; ce qu'il

faut attribuer à ce que, à raison de leur forme, il était plus facile de les fixer dans l'étau ; aussi la loi de la proportionnalité des poids aux quatrièmes puissances du côté des carrés, se vérifie-t-elle d'une manière qu'on peut regarder comme rigoureuse.

3°. *Verges à sections rectangulaires semblables.*

Comme il serait très-difficile de faire tirer à la filière des verges de métal ayant des sections rectangulaires exactement semblables, je me suis décidé à faire cette expérience sur du bois ; mais ici il fallait éluder une autre difficulté ; c'est que l'élasticité du bois n'étant pas la même dans tous les sens, il fallait nécessairement que les faces des verges conservassent exactement les mêmes relations de position par rapport aux axes d'élasticité, sans quoi les résultats n'eussent point été comparables. Ainsi, par exemple, si, dans un même morceau de hêtre, on taille deux petites verges dont les sections soient des rectangles un peu allongés et dont les arêtes soient parallèles à la direction des fibres du bois, leur réaction de torsion sera très-différente si l'une d'elles a ses grandes faces parallèles à l'axe d'élasticité intermédiaire, c'est-à-dire, au rayon de l'arbre, et si l'autre les a parallèles au sens de moindre élasticité, c'est-à-dire, aux couches ligneuses ; c'est ce que prouve l'expérience suivante faite sur deux verges de hêtre prises à côté l'une de l'autre dans le même morceau, et qui avaient les dimensions suivantes :

Longueur.....	$0^m,198$;
Largeur.....	0 ,015333 ;
Epaisseur.....	0 ,00404.

Un poids de $19^g,25$ suffisait pour tordre d'un degré celle de ces verges dont les grandes faces étaient parallèles à la direction de moindre élasticité, tandis qu'il fallait $24^g,8$ pour tordre du même arc celle dont les grandes faces étaient parallèles à l'axe d'élasticité intermédiaire. Ce résultat montre donc que, pour chercher la loi des verges à sections semblables sur du bois, il fallait employer la même verge et la diminuer ensuite en l'usant parallèlement à ses faces, afin que les directions des élasticités par rapport aux faces ne fussent point changées.

Verges de chêne;

Longueur constante... $0^m,5235$.

Arc de torsion.	N° 1. Largeur $0^m,046634$. Epaisseur $0,01059$.	N° 2. Largeur $0^m,023317$. Epaisseur $0,005295$.
	Poids.	Poids.
1°.	355	22
2	710	44
3	1066	66
4	1422.	89.

Dans ces deux verges, les carrés des aires des sections transversales sont entre eux comme 1 : 16, puisque les dimensions de la plus grande sont doubles de celles de la plus petite; et les poids sont entre eux comme 1 : 16,1364: ainsi, pour les verges à sections rectangulaires semblables, les poids sont encore en raison directe du carré de l'aire de la section transversale, comme nous avons trouvé que cela avait lieu également pour les verges cylindriques et prismatiques carrées, et comme nous allons voir que

cela a encore lieu pour les verges prismatiques triangulaires.

4°. *Verges triangulaires.*

Verges prismatiques triangulaires équilatérales de cuivre, tirées à la filière ;

Longueur commune. . . $0^m,6383$.

Arc de torsion.	N° 1. Côté du triangle 4.35 mm		N° 2. Côté du triang. 7.8 mm		N° 3. Côté du triang. 8.8 mm	
	Poids		Poids		Poids	
	observés.	calculés.	observés.	calculés.	observés.	calculés.
1°.	8g,35	8g,37	86gr.	86gr.	141g.5	141g,51
2	16 ,7	16 ,74	172	172	283	283,02
3	25 ,05	25 ,11	258	258	426	424,53
4	33 ,45	33 ,48	344,5	344	566	566,04
5	41 ,7	41 ,85	430,5	430	708	707,55
6	50 ,2	50 ,22	515	516	850	849,06
7	....	....	....	...	990	990,57
8	....	....	....	...	1130	1132,08

Les côtés des triangles qui forment les sections transversales de ces trois verges étant élevés à la quatrième puissance, on obtient les nombres 358,06100625 ; 3701,5056 ; 5996,9536, qui, en prenant le 1er pour unité, sont comme les nombres 1 ; 10,3376 ; 16,7484. Les poids sont d'ailleurs comme 1 ; 10,2748 ; 16,9068, de sorte que la même loi de la proportionnalité des poids au carré de l'aire de la section transversale, se vérifiant encore ici avec une exactitude très-remarquable, on peut tirer des faits précédens cette loi générale : *Pour les ver-*

ges à sections semblables, la longueur et l'arc de torsion restant constans, les poids sont en raison directe de la quatrième puissance des dimensions linéaires de la section; et la longueur et le poids restant constans, les arcs sont en raison inverse de la quatrième puissance des dimensions linéaires de la section.

§ V. *Influence des dimensions transversales dans les verges dont les sections sont rectangulaires, mais ne sont pas semblables.*

D'après la remarque que nous avons faite plus haut à l'occasion de la loi de torsion des verges dont les sections sont rectangulaires et semblables, il fallait ici, par les mêmes raisons, avoir égard à l'état élastique de la substance qui formait les verges, et, de plus, il n'était pas possible de faire l'expérience sur une seule verge de bois diminuée successivement d'épaisseur, attendu que les dimensions ne devant point être diminuées proportionnellement, l'influence des élasticités transversales ne serait plus la même dans les différens cas : en conséquence, il m'a semblé qu'il était préférable de faire cette expérience sur une substance qu'on pût regarder comme sensiblement homogène, et j'ai choisi pour cela le plâtre, qui, ainsi qu'on peut le constater au moyen des vibrations sonores, ne présente que des différences d'élasticité fort légères; et, pour atténuer autant que possible les causes d'erreurs, j'ai opéré sur la même verge diminuée ensuite d'épaisseur et de largeur, la longueur demeurant constante.

Longueur constante. . . $0^m,374333$.

N° 1.	N° 2.
Largeur..... $0^m,0271$.	Largeur.... $0^m,017213$.
Epaisseur.... 0 ,00698.	Epaisseur... 0 ,005188.
Arc de torsion..... 1°.	Arc de torsion..... 1°.
Poids..... 120 gr.	Poids..... $30^g,33$.

Si l'on prend le produit des cubes des dimensions transversales, et qu'on le divise par la somme des carrés de ces mêmes dimensions, on aura les nombres suivans : 8642,513319 ; 2203,406422, qui sont entre eux comme les nombres 3,922 et 1 ; d'un autre côté, 120 et 30,33, qui représentent les nombres de grammes nécessaires pour tordre chaque verge d'un degré, sont entre eux comme 3,956 et 1 ; de sorte qu'on tire de là la loi suivante : *dans les verges à sections rectangulaires les poids sont directement proportionnels au produit des cubes des dimensions transversales, divisé par la somme des carrés de ces dimensions, et par conséquent les arcs sont en raison inverse du produit des cubes des dimensions divisé par la somme de leurs carrés.*

Il suit de cette loi que, si la largeur des verges reste constante, et qu'elle soit très-grande relativement à leur épaisseur, les poids seront sensiblement proportionnels aux cubes des épaisseurs, même dans le cas où l'élasticité n'est pas la même dans tous les sens ; ce qui est en effet conforme à l'expérience.

Lame de chêne.

Longueur. . . 0^m,5764.	La même lame réduite à l'épaisseur de 0^m,00254.
Largeur. . . . . 0 ,096.	Arc de torsion. . . . . 1°.
Epaisseur. . . 0 ,00537.	Poids. . . . . 11^g,4.
Arc de torsion. . . . . 1°.	
Poids. . . . . 105 gram.	

Rapport des cubes des épaisseurs. . . . 1 : 9,449.

Rapport des poids. . . . . 1 : 9,21.

Il suit aussi de la loi précédente que, pour les lames larges et minces, les poids sont sensiblement proportionnels à la simple largeur; ce qui s'accorde également avec l'expérience.

Lame de verre.

Longueur. . . 0^m,315.	La même lame réduite à la largeur de. . 0^m,02546.
Largeur. . . . . 0 ,0544.	Arc de torsion. . . . . 1°.
Epaisseur. . . 0 ,001516.	Poids. . . . . 34 gr.
Arc de torsion. . . . . 1°.	
Poids. . . . . 70 gr.	

Rapport des largeurs. . . 1 : 2,1366.

Rapport des poids. . . . . 1 : 2,0588.

RÉSUMÉ.

Les divers résultats auxquels nous avons été conduit dans ce travail peuvent se réduire aux lois suivantes :

1°. Quel que soit le contour de la section transversale des verges, les arcs de torsion sont directement proportionnels au moment de la force et à la longueur.

2°. Lorsque les sections des verges sont semblables entre elles, qu'elles soient d'ailleurs circulaires, triangulaires, carrées, ou des rectangles très-allongés, les arcs de torsion sont en raison inverse de la quatrième puissance des dimensions linéaires de la section.

3°. Lorsque les sections sont des rectangles et que les verges possèdent une élasticité uniforme dans tous les sens, les arcs de torsion sont en raison inverse du produit des cubes des dimensions transversales, divisé par la somme de leurs carrés; d'où il suit que, si la largeur est très-grande relativement à l'épaisseur, les arcs de torsion seront sensiblement en raison inverse de la largeur et du cube de l'épaisseur, lois qui sont encore vraies dans le cas où l'élasticité n'est pas la même dans toutes les directions.

Ces lois sont, pour le cas particulier des verges cylindriques, les mêmes que celles que M. Poisson a obtenues par l'analyse; et, pour le cas plus général des verges cylindriques et des verges rectangulaires, exactement les mêmes que celles que M. Cauchy a publiées dans un travail postérieur à celui de M. Poisson : on peut même ajouter que le calcul ne s'est jamais mieux accordé avec l'expérience qu'il ne le fait en cette circonstance. Ainsi, à l'avenir, dans toutes les applications aux constructions ou aux arts, on pourra faire usage de ces lois sans craindre de commettre aucune erreur; seulement, lorsqu'il s'agira de la réaction de torsion de l'acier et des alliages, il faudra avoir égard aux circonstances qui auront accompagné le refroidissement de ces substances.

En effet, tant que les métaux sont purs, le recuit ni la trempe ne paraissent influer en rien sur leur résis-

tance à la torsion ; c'est du moins ce que j'ai observé sur le cuivre, le platine et le fer ; mais il n'en est plus de même pour les alliages tels que le laiton et le métal des tamtams, non plus que pour l'acier, ainsi qu'on peut le voir dans ces tableaux.

Fil de laiton tiré à la filière et aplati au marteau :

Longueur..... $0^m,3$;
Arc de torsion.... 1°.

Etat du corps.	Poids.
Ecroui.....	$357^g.5$
Refroidissement lent..	370
Idem subit.....	357 .5
Idem lent.....	370
Idem subit.....	355
Idem lent.....	367
Idem subit.....	355
Idem lent.....	367.

Plusieurs autres verges de laiton ont offert exactement les mêmes résultats, de sorte que cette substance ne convient nullement pour faire des recherches sur les lois de la force de torsion, vu qu'il est assez difficile de recuire bien uniformément une verge un peu longue. Il peut donc arriver que la réaction de torsion ne soit pas la même dans toute la longueur, comme on le voit dans l'exemple suivant :

Verge prismatique carrée de laiton tirée à la filière :

Longueur..... $1^m,302$;
Côté du carré..... 0,00572 ;
Arc de torsion..... 1° ;
Poids pour l'une des moitiés.... 110 gr.
Pour l'autre moitié..... 92.

Alliage des tamtams, verge à section rectangulaire :

Longueur..... $0^m,144$;
Largeur..... 0 ,01732 ;
Epaisseur..... 0 ,00256 ;
Arc de torsion..... 1°.

Refroidissement.	Poids.
Lent.....	380
Subit.....	300
Lent.....	380
Subit.....	300.

Ainsi, un refroidissement lent produit sur cette substance un effet analogue à celui qu'il produit sur le laiton ; c'est-à-dire, une réaction de torsion plus grande.

Acier fondu ; verge à section rectangulaire :

Longueur..... $0^m,14$;
Largeur..... 0 ,0156 ;
Epaisseur..... 0 ,0056 ;
Arc de torsion... 1°.

Refroidissement.	Poids.
Subit.....	2500 gr.
Lent.....	2670
Subit.....	2400
Lent.....	3000
Subit.....	2900
Subit.....	2700
Subit.....	2900
Lent.....	2950

Comme on le voit par ce tableau, les circonstances particulières du refroidissement ont ici une grande influence sur la réaction de torsion; mais, néanmoins, un refroidissement lent produit toujours une réaction de torsion plus grande qu'un refroidissement subit; ce qui s'explique très-bien, puisque les particules ont alors le temps de s'arranger avec régularité. La différence entre la trempe de l'acier et celle du métal des tamtams disparaît donc en cette circonstance; mais il n'en est pas moins remarquable que l'acier augmente de dureté par un refroidissement subit, tandis que la dureté du métal des tamtams diminue.

Il aurait été extrêmement curieux de rechercher, pour chaque substance, le point où elle cesse de revenir à sa première position, lorsqu'elle a été tordue par un poids qui excède sa réaction de torsion, et de voir quel rôle joue le temps dans le déplacement des particules soumises ainsi à une force extérieure : j'ai fait quelques tentatives à ce sujet, mais je n'ai pas encore eu le loisir de terminer mon travail. Je puis cependant déjà dire ici que, quelque faible que soit la force qui tord la verge, celle-ci commence toujours par se tordre d'une manière permanente avant de réagir comme si elle était parfaitement élastique, et que, si l'on augmente la force, il s'opère une nouvelle torsion permanente, et ainsi de suite; enfin, que, si on laisse la force agir pendant plusieurs heures, l'arc de torsion augmente, mais d'une quantité qui décroît insensiblement. Il serait très-utile de continuer ces recherches, parce qu'elles sont de nature à amener des résultats importans touchant les forces auxquelles les particules des corps sont soumises.

Action *de la potasse sur les matières organiques.*

Par M. Gay-Lussac.

(Institut, 20 juillet 1829.)

M. Vauquelin, en traitant l'acide pectique par la potasse, dans un creuset, l'a converti en oxalate de potasse. Cette expérience m'a suggéré l'idée de soumettre au même traitement la matière ligneuse, qui n'est pas sans analogie avec l'acide pectique, et j'ai en effet obtenu le résultat que j'attendais.

J'ai pris 5 gr. de coton que j'ai mis dans un creuset de platine avec 25 gr. de potasse à l'alcool, et j'ai ajouté un peu d'eau au mélange. Le creuset a été chauffé modérément sur la lampe à esprit-de-vin, loin de la chaleur rouge. Le coton résiste quelque temps à l'action de l'alcali; mais il finit par se ramollir; le mélange se tuméfie sans se charbonner, et l'action de l'alcali sur la matière ligneuse s'annonce par un dégagement d'hydrogène. Pendant ce mouvement de tuméfaction, on doit remuer continuellement le mélange. Lorsqu'il est apaisé, on dissout la masse dans l'eau, et on sursature légèrement avec de l'acide nitrique; elle donne alors avec le nitrate de plomb un abondant précipité qui, traité par l'acide hydrosulfurique, produit de très-beaux cristaux d'acide oxalique. Avec le nitrate de chaux, on obtient aussi un précipité très-volumineux d'oxalate de chaux.

La sciure de bois, soumise au même traitement que le coton, m'a donné un résultat semblable.

Le sucre, mélangé avec quatre à cinq fois son poids de

potasse, a d'abord bruni ; mais ensuite il a blanchi et a fourni beaucoup d'acide oxalique.

L'amidon forme avec la potasse une masse très-glutineuse, qui se maintient long-temps dans cet état. L'addition d'une nouvelle quantité d'alcali détermine la liquéfaction ; le mélange se tuméfie et se convertit en oxalate de potasse.

La gomme et le sucre de lait sont également transformés en acide oxalique, avec dégagement de gaz hydrogène.

Mais une des plus remarquables de ces transformations en acide oxalique est celle de l'acide tartrique. Il n'y a point tumescence ; le mélange ne noircit point, et, ce qui mérite une attention particulière, il se dégage une si petite quantité d'hydrogène que l'on doit admettre qu'elle est due à la présence d'un peu de matière végétale étrangère. Lorsqu'on veut recueillir l'hydrogène, on fait l'expérience dans une cornue à laquelle on adapte un tube de verre un peu long, et que l'on fait plonger au-dessous d'une couche d'eau dans un peu de mercure, pour éviter qu'il y ait absorption. La cornue peut être chauffée dans un bain d'huile ou de mercure, et il est alors facile de reconnaître qu'une température de 200° au plus suffit pour la formation de l'acide oxalique.

L'acide citrique et l'acide mucique produisent aussi beaucoup d'acide oxalique. J'en ai encore obtenu avec l'acide succinique ; mais l'acide benzoïque a résisté à l'action de la potasse et s'est conservé sans altération.

L'acétate de potasse, chauffé avec un excès de potasse, s'est transformé en carbonate. J'ai cependant obtenu un peu d'oxalate de chaux quand j'ai versé du nitrate de

chaux dans la dissolution de la masse restante, après l'avoir sursaturée d'acide acétique; mais il est très-probable que l'acide oxalique était dû à un peu de matière végétale étrangère.

L'huile de colza, malgré un grand excès de potasse, n'a pu être amenée à fusion. Je n'en ai obtenu qu'une quantité très-petite d'acide oxalique.

Parmi les substances de nature animale, la soie, traitée par la potasse, a donné de l'acide oxalique avec dégagement d'hydrogène.

L'acide urique a laissé dégager de l'ammoniaque pendant l'opération. Le mélange est resté très-blanc. Dissous dans l'eau et saturé par l'acide nitrique, il a laissé dégager de l'acide hydrocyanique et beaucoup d'acide carbonique; le nitrate de chaux a ensuite produit dans la dissolution un précipité abondant d'oxalate de chaux. La gélatine a donné un résultat semblable; mais avec l'indigo je n'ai point aperçu d'acide oxalique.

Le carbonate de potasse, substitué à la potasse caustique, n'a pas produit avec le tartre d'acide oxalique. La chaux et l'amidon n'en ont pas produit non plus; mais la soude peut remplacer avantageusement la potasse.

Il résulte de ces expériences qu'un grand nombre de substances végétales et animales, traitées par la potasse ou la soude caustiques, se transforment en acide oxalique. Il est à remarquer que la formation de cet acide précède celle de l'acide carbonique, et précisément dans les mêmes circonstances où le soufre et la potasse, par exemple, produisent de l'acide hyposulfureux et de l'acide sulfurique. Ainsi une substance végétale, chauf-

fée modérément avec de la potasse, donnera de l'acide oxalique, et plus fortement de l'acide carbonique.

Puisque des substances organiques très-différentes produisent de l'acide oxalique, il est nécessaire qu'il se forme d'autres produits. Beaucoup de substances végétales donnent de l'hydrogène, qui doit provenir de la substance elle-même ou de l'eau, et enfin de l'acide carbonique. Les matières animales, outre ces deux produits, donnent de l'ammoniaque et du cyanogène. Il peut, en outre, se former de l'eau avec les substances animales, comme avec les substances végétales. Ces divers produits, ou seulement quelques-uns d'entre eux, sont suffisans pour expliquer en général la formation de l'acide oxalique; néanmoins, dans quelques cas particuliers, il semble qu'on doive obtenir d'autres produits. Ainsi, l'acide tartrique ne donnant pas sensiblement d'hydrogène, on ne peut, d'après sa composition,

$2\frac{1}{2}$ proportions d'hydrogène,
4..... de carbone,
5..... d'oxigène,

expliquer sa transformation en acide oxalique, d'après les produits possibles cités.

En effet, pendant l'opération, la masse reste blanche et ne se charbonne pas. Si tout le carbone entrait dans la composition de l'acide oxalique, il lui faudrait six proportions d'oxigène, et par conséquent l'eau devrait être décomposée pour lui en fournir une. S'il ne se formait qu'une quantité d'acide oxalique proportionnelle à celle de l'oxigène contenu dans l'acide tartrique, il resterait $\frac{2}{3}$ de proportion de carbone qui pourraient former

un composé particulier avec l'hydrogène, et pour une proportion d'acide tartrique, on en obtiendrait $1\frac{2}{3}$ d'acide oxalique. J'ai, en effet, obtenu, au lieu de ce dernier nombre, au moins $1\frac{1}{3}$; mais je n'ai encore découvert aucun produit hydrogéné. Enfin, il serait possible qu'avec du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, il se fût formé un acide particulier. Cet objet, comme on voit, mérite de nouvelles recherches, et je les aurais déjà entreprises si des occupations obligées, vers le temps des vacances, m'en avaient laissé le loisir; mais je compte les reprendre dans peu de temps.

Je termine en indiquant un procédé très-élégant de transformer le tartre en oxalate de potasse. Il consiste à dissoudre du tartre brut dans l'eau avec une quantité convenable de potasse ou de soude, et à faire passer la dissolution en courant continu, au moyen d'une pompe, dans un tube épais de fer, de fonte ou de bronze chauffé à 200 ou 225°. La pression ne sera au plus que de 25 atmosphères, parce qu'il ne se dégagera aucun gaz. Une soupape, placée à l'extrémité opposée à celle par laquelle entrera la dissolution, sera chargée d'un poids suffisant pour obtenir cette pression, et ne s'ouvrira que par la pression contraire de la pompe d'injection. Je n'ai pas encore essayé ce procédé, qui peut s'appliquer aussi à d'autres substances; mais je ne vois rien qui s'oppose à son succès. D'après quelques expériences que j'ai faites, il faudra moins d'une proportion de potasse pour une proportion de tartrate neutre.

Sur *les Moyens de rendre le platine malléable.*

Par M. William Hyde Wollaston.

(Traduit des *Transactions philosophiques*. 1819.)

Une longue expérience m'ayant mis, je suppose, plus qu'aucun autre membre de cette Société, au fait des opérations à l'aide desquelles on peut rendre le platine parfaitement malléable, je vais essayer de décrire avec toute la brièveté que la clarté comportera, la méthode dont je me suis servi pendant un certain nombre d'années, sans avoir trouvé l'occasion, ni senti le désir de quelque perfectionnement ultérieur.

Le moyen usuel d'obtenir ce métal à l'état de pureté par sa solution dans l'eau régale et sa précipitation à l'aide du sel ammoniac est connu de tous les chimistes; mais j'ignore si, pour éviter de dissoudre l'iridium contenu dans le minerai, on a habituellement le soin d'affaiblir suffisamment l'acide. Dans le Mémoire que je publiai, en 1804, sur un nouveau métal, le rhodium, j'indiquai cette précaution; mais je négligeai de dire à quel degré l'acide devait être affaibli. Je recommanderai donc aujourd'hui que chaque partie de l'acide muriatique le plus fort soit mêlée avec une égale quantité d'eau, et, de plus, qu'on se serve de l'acide nitrique connu sous le nom de simple *eau forte* : il y aura ainsi économie dans l'achat de ce dernier acide, et en outre plus de pureté dans les produits.

Quant à la proportion des deux acides qu'il convient d'employer, je dirai, en nombres ronds, qu'une quantité

d'acide muriatique équivalente à 150 de base, mêlée à une quantité d'acide nitrique équivalente à 40 de base, s'emparera de 100 parties de platine brut (*crude platine*); mais qu'afin d'éviter des pertes d'acide, et aussi pour rendre la solution plus pure, il faudra opérer sur un excès de minerai de 20 pour cent au moins. Il sera utile de faire digérer la solution trois ou quatre jours, en lui appliquant une chaleur graduellement croissante. Après l'avoir décantée, on la laissera en repos jusqu'à ce qu'une certaine quantité de mine d'iridium, suspendue dans le liquide, se soit complètement précipitée. C'est alors seulement qu'on mêlera la solution avec 41 parties de sel ammoniac, dissoutes dans cinq fois leur poids d'eau. Le premier précipité qu'on obtiendra ainsi pèsera 165 parties, et en donnera environ 66 de platine pur.

L'eau mère contient toujours environ 11 parties de platine, et de plus quelques portions dissoutes de plusieurs autres métaux. Pour les obtenir, on précipitera le tout en se servant de barreaux de fer bien décapés, et en dissolvant de nouveau dans une quantité convenable d'eau régale, semblable pour sa composition à celle dont j'ai parlé plus haut; mais, dans ce cas, avant d'ajouter le sel ammoniac, il faut mêler à la solution nitro-muriatique, pour chaque 32 parties, une partie d'acide muriatique concentré. On empêche ainsi que le palladium ou le plomb ne se précipitent en même temps que le muriate ammoniacal de platine.

Il faut bien laver le précipité jaune, afin de le débarrasser des diverses impuretés qui sont contenues, comme on sait, dans le minerai complexe dont il s'agit, et enfin

le bien presser pour en exprimer les derniers restes du lavage. Ensuite on le fait chauffer dans un pot de plombagine avec de grandes précautions; la faible chaleur qu'on emploiera doit être tout juste suffisante pour expulser la totalité du sel ammoniac, et telle que les particules de platine adhèrent les unes aux autres aussi peu que possible. C'est de là, en effet, que dépendra définitivement la ductilité du métal.

Si la préparation a été faite avec tous les soins convenables, le résidu de platine, en sortant du creuset, sera grisâtre et légèrement cohérent; l'opérateur alors le broiera entre ses deux mains de manière à le réduire en une poudre qui devra être assez fine pour passer à travers un tamis de linon. Tout ce qui n'aura pas acquis ce degré de ténuité sera broyé dans un vase de bois avec un pilon de la même matière; dans aucun cas, on n'emploiera des corps plus durs, car ceux-ci bruniraient (1)

---

(1) L'expérience que voici montrera la nécessité de cette précaution : si l'on coupe un fil de platine avec un instrument tranchant, dans une direction oblique à sa longueur; que l'on chauffe chaque portion jusqu'au rouge, et que, après avoir réuni les deux surfaces nouvellement séparées, on frappe avec un marteau sur une enclume, ces deux surfaces adhéreront fortement l'une à l'autre; mais, si elles avaient été préalablement brunies à l'aide d'un corps dur, leur union, ou ne pourrait pas avoir lieu, ou s'effectuerait très-difficilement.

Quand les particules de platine avaient été ou trop chauffées durant la décomposition du muriate ammoniacal, ou brunies pendant la trituration, j'essayais en vain de rendre leurs surfaces adhésives en les plongeant dans une solution de sel ammoniac dans l'acide nitrique.

les particules de platine, et cela suffirait pour les empêcher, dans la suite du procédé, de contracter l'adhérence voulue. Comme le tout doit être bien lavé dans de l'eau pure, l'opérateur pourra, à la fin, faciliter beaucoup son travail en ajoutant de l'eau, afin d'enlever les portions les plus fines aussitôt qu'elles sont susceptibles de rester en suspension dans le liquide.

Ceux qui voudront considérer ces opérations sous le point de vue scientifique remarqueront que, puisque le platine ne peut pas être fondu à l'aide de la plus violente chaleur de nos fourneaux, on ne saurait le débarrasser des impuretés auxquelles il est mêlé, ainsi qu'on le fait pour les autres métaux, en faisant agir des flux sur la matière en fusion. La liquéfaction, comme moyen d'arriver à l'homogénéité, manque ici également; une grande division, à l'aide de l'eau, peut donc seule suppléer jusqu'à un certain point à la fusion proprement dite, en permettant aux matières terreuses de se porter à la surface, à cause de leur légèreté spécifique, et en faisant jouer autant que possible, au pouvoir dissolvant de l'eau, le rôle que le borax et les autres flux remplissent en entraînant les oxides solubles.

En lavant, agitant et décantant à plusieurs reprises, les parties les plus fines de la poudre grisâtre de platine peuvent être obtenues dans un degré de pureté comparable à ce que les divers procédés de la métallurgie nous donnent pour les autres métaux (1); et si, à la fin de

---

(1) En faisant digérer de l'acide sulfurique sur la poudre grise de platine ainsi préparée, on n'en extrait pas $\frac{1}{1000}$me de fer.

toutes les opérations, on laisse le liquide en repos dans un vase propre, il se dépose une boue ou pulpe uniforme, toute prête à subir l'opération subséquente de la fusion.

Le moule dans lequel j'ai opéré la fusion est un canon de laiton de 6 po. $\frac{3}{4}$ de long, ayant dans l'intérieur une forme légèrement conique, ce qui facilite le dégagement du lingot. Cet intérieur a, dans le haut, 1 po.,12 de diamètre et 1 po.,23, à une distance de un quart de pouce du fond. Ce canal, légèrement évasé, est fermé dans le bas avec un bouchon d'acier qui y pénètre d'un quart de pouce. Il faut bien graisser l'intérieur de ce moule avec du sain-doux, et assujettir le tampon à l'aide d'un peu de papier roulé autour de sa surface; cette précaution permet d'enlever facilement le tampon quand cela est nécessaire, et l'eau contenue dans le moule peut s'écouler dès qu'on lui fait subir une certaine pression. On place alors le canon debout dans un vase d'eau; on le remplit du même liquide; on y verse ensuite de la boue de platine jusqu'à ce qu'il en soit totalement plein. Cette boue, en tombant au fond de l'eau, ne peut pas manquer de se répandre uniformément partout et sans laisser de vide; en tout cas, on y pourvoirait à l'aide d'une forte pression. D'ailleurs on découvre si quelque vide s'est formé, en pesant le canon quand il est plein, et en comparant le poids qu'il a ainsi acquis, avec le poids d'eau et de platine correspondant à sa capacité intérieure (1). Un disque de papier mou, surmonté d'un

(1) D'après le poids moyen des lingots obtenus dans des opérations précédentes, on sait que le moule doit contenir

disque pareil d'étoffe de laine, étant ajusté à la surface supérieure du moule, laisse passer l'eau quand on comprime le dépôt à l'aide d'un piston de bois. On remplace, après cette première opération, le disque de papier par un disque de cuivre, et la pâte a alors assez de consistance pour qu'on puisse soumettre le canon horizontalement à l'action d'une forte presse.

La presse dont je me suis généralement servi pour cet objet (fig. 7) se compose d'une barre de fer plate *AB*, placée sur le tranchant. Pour éviter la flexion, cette barre est vissée, de haut en bas, vers son milieu, à l'aide du crochet *E*, à un banc de bois très-fort *CD*. Au moyen d'un pivot situé en *A*, la barre se trouve liée au levier *AFG*. Une traverse en fer *FH*, susceptible de tourner à ses deux extrémités autour des pivots *F* et *H*, est attachée au levier *F*; et, quand ce levier descend, elle pousse en avant le chariot *I*, qui glisse le long de la barre. Une pièce mobile étant placée dans l'espace vacant *Ik*, le chariot communique son mouvement au berceau *klm*, qui glisse aussi le long de la barre et porte le canon *N*. Celui-ci s'avance droit contre le

---

16 onces troy de poudre sèche de platine. Le poids de ce qu'il renferme est donc :

$$16 \text{ onces} \times \frac{\text{pesant. spécif. du platine} - 1}{\text{pesant. spécif. du platine}}$$

+ le poids d'un pouce cube d'eau × la capacité du moule en pouces cubes = 16 onces $\times \frac{20,25}{21,25}$ + 0,526 onces × 7,05 = 18,9575 onces troy. Si le poids est sensiblement moindre que ce dernier nombre, c'est une preuve que la poudre ne s'est pas tassée uniformément dans le moule.

piston O, dont l'extrémité s'appuie sur la saillie P, située à la dernière extrémité de la barre.

Dans cette machine, le poids qui ferait équilibre à la puissance appliquée verticalement à l'extrémité du levier lorsque son angle d'élévation est petit = cette puissance $\times \frac{AG \times FH}{AF(AF+FH)} \times$ cotangente de l'angle d'élévation; cette expression, dans la presse que j'emploie, devient puissance $\times 5 \times$ cot. de l'angle d'élévation du levier. A une élévation de 5°, on trouve 60 fois la puissance; à 1°, environ 300 fois, et quand le levier devient horizontal, le multiplicateur est presque infini. Cette explication suffira pour montrer l'effet mécanique que le poids de l'opérateur, agissant à l'extrémité du levier, produira en se servant de la presse susdite, contre la surface de la section du moule, c'est-à-dire, contre un cercle dont le diamètre est seulement d'un peu plus d'un pouce.

Quand la compression a été poussée aussi loin que possible, le bouchon étant ôté, on enlève facilement la masse de platine, grâce à la forme conique du moule. Cette masse est alors si ferme et si dure qu'on peut la manier sans danger de la rompre. On la place sur un feu de charbon pour la chauffer jusqu'au rouge, afin de l i enlever ainsi l'humidité, brûler la graisse et lui donner un plus grand degré de cohésion. Ensuite on l'expose au feu dans un fourneau à vent, après l'avoir élevée de 2 po. $\frac{1}{2}$ au-dessus de la grille, à l'aide d'un support de terre cuite. Ce support doit être recouvert d'une couche de sable quartzeux bien propre, sur laquelle la masse reposera debout par une de ses extrémités. On la

couvre alors d'un vase cylindrique renversé, formé de la matière de creuset la plus réfractaire, et de telle sorte que les bords de ce vase, à l'extrémité ouverte, reposent sur la couche de sable : il faut bien prendre garde que les parois du vase ne touchent la masse métallique.

Si l'on veut éviter que le platine manufacturé ne se boursouffle, ce qui est le défaut ordinaire de ce métal, il sera nécessaire de soumettre la masse à la plus forte chaleur qu'il soit possible de produire avec un fourneau à vent. Quand cette chaleur a été supérieure à celle que le platine devra jamais éprouver dans les usages auxquels on le destine, on a la certitude de n'y avoir laissé aucune substance dont une moindre température puisse amener ensuite le dégagement. Le fourneau est alimenté avec du coke de Stafforshire ; l'opération dure environ 20 minutes, à partir du moment où le fourneau a été allumé, et pendant les 5 dernières minutes on donne un très-fort coup de feu.

La masse étant alors retirée du fourneau, on la place debout sur une enclume, et on la frappe sur son sommet et à coups redoublés avec un marteau pesant, de manière à ne pas être obligé de la remettre au feu. Si, en la forgeant ainsi, le cylindre se courbe, il faut bien se garder de le frapper sur le côté, car il se briserait inévitablement ; mais il sera possible de le redresser par des coups adroitement appliqués aux deux extrémités.

L'opération est alors tellement avancée, que le lingot de platine peut être amené, comme tout autre métal, à la forme qu'on désire lui donner, à l'aide des procédés ordinaires, qui consistent à chauffer et forger successivement. Quand le lingot est forgé, on le nettoie des

écailles ferrugineuses dont sa surface a pu se recouvrir au feu, en l'enduisant d'un mélange humide de parties égales en volume de borax cristallisé et de sel de tartre commun ; ce mélange, en fusion, est un dissolvant actif de ces impuretés (1). Il suffit donc de placer le cylindre ainsi enduit dans un creuset de platine, de le recouvrir d'un vase de terre renversé, et de l'exposer à la chaleur d'un fourneau à vent. Dès que le lingot est retiré du fourneau, on le plonge dans un bain d'acide sulfurique étendu, qui, en peu d'heures, dissout entièrement le flux dont la surface est recouverte. On peut alors amener ce lingot à l'état de feuille, le tirer à la filière, le soumettre, en un mot, à toutes les opérations que supportent les métaux les plus ductiles.

On appréciera la perfection de la méthode que je viens de décrire en comparant le métal qu'elle fournit, quant

---

(1) Les chimistes trouveront ce flux très-utile pour débarrasser les creusets ou autres vases de platine des écailles ferrugineuses qui, après un long usage, incrustent leurs surfaces, surtout quand ils ont été fortement chauffés dans des feux de charbon ou de coke. Dans l'analyse des minéraux terreux, je me suis habituellement servi d'un flux analogue, composé de 2 parties en poids de carbonate de soude cristallisé et d'une de borax cristallisé, bien triturés ensemble. Il a l'avantage de ne pas agir, comme le ferait un alcali caustique, sur les creusets de platine, et d'être un puissant dissolvant du jargon et d'autres minéraux qui cèdent difficilement aux flux ordinaires. Quand le minéral sur lequel on opère demande à être oxidé pour subir la décomposition, on ajoute un peu de nitre ou de nitrate de soude.

à sa pesanteur spécifique, avec le platine qui a éprouvé une fusion complète, et sous le rapport de la tenacité aux métaux qui possèdent cette propriété au plus haut degré.

J'ai trouvé 21,16 pour la pesanteur spécifique d'un fil de platine tiré d'un bouton complètement fondu à l'aide du chalumeau à gaz oxi-hydrogène, par feu le docteur Clarcke. La pesanteur spécifique moyenne de la boue de platine, au moment où on l'introduit dans le moule, déduction faite de l'humidité, est 4,3; quand on la retire de la presse, cette pesanteur s'est déjà élevée jusqu'à 10; au sortir du fourneau à vent, avant de forger, la contraction a été telle qu'on trouve de 17 à 17,7; enfin, après avoir forgé, le résultat moyen est 21,25. Quelques verges, après avoir été étirées, ont donné 21,4, et enfin, en comparant le poids d'une certaine longueur de fil de platine avec celui d'une longueur égale de fil d'or tiré par le même trou, j'ai obtenu jusqu'à 21,5, ce qui est le *maximum* de pesanteur spécifique qu'on puisse espérer de donner au platine.

Pour déterminer la tenacité moyenne des fils de platine, j'ai cherché quels poids les rompent. En me servant de deux fils de $\frac{1}{3000}$me et de $\frac{1}{3850}$me de pouce de diamètre, j'ai obtenu 409 livres anglaises pour le poids qui romprait un fil étalon de $\frac{1}{10}$me de pouces anglais de diamètre. Le résultat moyen donné par 11 fils dont le plus gros avait $\frac{1}{4500}$me, et le plus fin $\frac{1}{25000}$me de pouce de diamètre, ramené au fil étalon, a été 589 livres; les extrêmes de ces diverses expériences sont 480 et 645. Les fils les plus gros et les plus fins dont je me sois servi présentent des exceptions; car un fil de $\frac{1}{1500}$me de pouce

donne 290 livres, et un fil de $\frac{1}{30000}$me, 190 livres. Si nous adoptons 590, résultat fourni par les 11 essais consécutifs dont j'ai parlé, comme la mesure de la ténacité du platine préparé à l'aide du procédé que je viens de faire connaître; si nous considérons, en outre, que les ténacités de l'or et du fer, réduites au même étalon, sont respectivement 500 et 600, nous aurons toute raison d'être satisfaits du procédé décrit dans ce Mémoire et à l'aide duquel le platine est rendu malléable.

Sur *la Préparation du Palladium.*

Par M. Wollaston.

Pour obtenir le palladium malléable, il faut combiner avec le soufre le résidu obtenu en brûlant le prussiate de ce métal, et, après avoir fondu chaque masse de sulfure, la purifier par coupellation dans un creuset ouvert, en se servant de borax et d'un peu de nitre. Le sulfure doit être ensuite grillé, à une faible chaleur rouge, sur une brique plate; et, lorsqu'il a pris la consistance pâteuse, on le presse pour lui donner la forme d'un gâteau carré ou oblong, mais parfaitement plat. Dans cet état, il faut le griller de nouveau très-lentement, à une faible chaleur rouge, jusqu'à ce qu'il devienne spongieux. Durant cette opération, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, surtout dans les momens où la chaleur diminue. Quand le lingot est entièrement refroidi, on le frappe avec un léger marteau,

afin d'abattre et de condenser les excroissances spongieuses de la surface. Il faut, plusieurs fois, le chauffer et le battre légèrement avec beaucoup de patience, avant qu'il puisse supporter des coups un peu forts ; mais, à la longue, par ce moyen, on le rend assez plan pour être passé au laminoir et réduit en feuilles du degré de finesse dont on peut avoir besoin.

Ainsi préparé, le métal est toujours fragile quand il est chauffé ; peut-être contient-il quelques restes de soufre. J'ai quelquefois fondu le palladium *per se*, sans employer le soufre ; mais alors il était si dur et si difficile à manier, que j'ai dû préférer hautement le premier procédé.

Sur *la Préparation de l'Osmium.*

Par M. Wollaston.

Pour obtenir l'oxide d'osmium à l'état pur, solide et cristallin, je triture ensemble trois parties en poids de mine d'iridium en poudre et une partie de nitre, et je place le mélange dans un creuset froid. Ce creuset est alors chauffé à feu ouvert, au rouge vif, jusqu'à ce que le mélange devienne pâteux : à ce moment, des vapeurs d'osmium se dégagent. La partie soluble de ce mélange est alors dissoute dans la moindre quantité d'eau possible, et l'on verse après la liqueur qui en résulte dans une retorte renfermant parties égales d'eau et d'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique doit être au moins équivalente à la potasse contenue dans le nitre employé ; aucun inconvénient ne se mani-

festerait s'il y en avait un excès. En distillant rapidement dans un réservoir bien propre, aussi long-temps qu'il se dégage des vapeurs d'osmium, cet oxide va se déposer sous la forme d'une croûte blanche aux parois du réservoir ; là il se fond en gouttelettes, qui coulent ensuite dans la solution aqueuse au fond de laquelle elles se réunissent en un globule fluide et aplati. L'oxide se solidifie et cristallise pendant que le récipient se refroidit. Une opération de ce genre m'a fourni 30 grains d'oxide cristallisé, outre une solution aqueuse qui en contenait encore beaucoup.

Démonstration *d'un théorême d'électricité dynamique.*

Par Mr J. Liouville,
Elève ingénieur des Ponts et Chaussées.

En appliquant le calcul aux phénomènes électro-dynamiques, MM. Ampère et Savary se sont appuyés sur ce fait hypothétique, *que l'action mutuelle de deux élémens voltaïques est dirigée suivant la droite qui joint leurs milieux.* La démonstration suivante de ce principe est extraite d'un Mémoire assez étendu sur la théorie mathématique des phénomènes électro-dynamiques, présenté à l'Académie des Sciences au mois de juin 1828.

Elle est fondée sur ce que, de l'ensemble des faits et des expériences directes de M. OErsted, il résulte *que toutes les faces du fil conducteur qui joint les extré-*

mités d'une pile de Volta sont parfaitement semblables.

Le cas le plus simple est celui où l'on considère deux élémens mm', nn', allant à la rencontre l'un de l'autre, et dirigés suivant la même droite. (Fig. 8.)

Si ces deux courans sont égaux en intensités et en grandeurs, la direction de leur action mutuelle, devant être nécessairement symétrique par rapport à eux, passera par le point O, milieu de $m'n'$. Mais quelle raison aurait-on de préférer, pour la direction cherchée, une ligne telle que AOB à toute autre ligne située sur le cône droit ayant le point O pour sommet, et $2\,AOm$ pour angle au centre? Aucune absolument, si l'on admet la similitude des faces du fil conducteur. Toutes les lignes différentes de $m'n'$ doivent donc être rejetées, et celle-ci, unique dans son espèce, doit être prise pour la direction qu'on veut trouver.

Une démonstration analogue s'applique à des élémens mm', nn', allant dans le même sens, parallèles entre eux, et perpendiculaires à la ligne II' qui joint leurs milieux. (Fig. 9.)

En les supposant égaux en grandeurs et en intensités, la direction de leur action mutuelle ne pourra être encore que la droite II' elle-même. On s'en convaincra en observant : 1° *que c'est un fait d'expérience qu'on ne change rien à l'action produite en renversant le sens des deux courans à la fois.* 2° *Que toute direction différente de II' attribuée à l'action conduirait cependant à un résultat contraire.*

Développons un peu cette idée. Imaginons, par exemple, que la force avec laquelle mm' sollicite nn' puisse avoir une composante perpendiculaire au plan de ces

deux élémens. Pour fixer le sens dans lequel elle tire, imaginons un observateur placé en K et regardant le point O, en sorte que nn' soit à sa droite, mm' à sa gauche.

Que la composante dont il s'agit tende, si l'on veut, à élever nn' au dessus du plan Inn'. On en conclura cette règle : *L'élément qui est à la droite d'un observateur ainsi placé est transporté vers sa tête.* Et, en vertu de l'égalité de l'action à la réaction, *celui qui est à la gauche de l'observateur sera transporté vers ses pieds.*

Je renverse le sens des deux courans à la fois, ce qui ne doit point altérer l'effet produit; et je transporte l'observateur en K' de l'autre côté de II' de manière que, s'il se retourne vers les courans, nn' sera à sa gauche, mm' à sa droite. Conformément aux règles précédentes, il devrait en conclure que *nn' est abaissé vers ses pieds, mm' élevé vers sa tête;* et cependant c'est le contraire de ce qui avait lieu tout à l'heure. Il y a donc contradiction entre l'hypothèse d'une composante perpendiculaire au plan des deux élémens, et ce fait d'expérience *qu'on ne change rien à l'action produite en renversant le sens des deux courans à la fois;* et la direction de l'action mutuelle de deux élémens doit se trouver dans le plan qui les contient.

Soit OA' cette direction, et admettons, par exemple, que nn' soit écarté de mm' par une force qui tire de O vers A'. En renversant le sens des deux courans, le point A' serait transporté de l'autre côté de II' en $A'_{,}$; et la droite de OA' se changerait en $OA'_{,}$. D'après l'expérience déjà citée, ces deux lignes doivent être iden-

tiques. Donc l'action mutuelle des deux élémens mm', nn' est dirigée suivant II'.

Et qu'on ne vienne pas objecter qu'il peut se faire que les diverses actions élémentaires, qui produisent l'action des deux élémens, se réduisent à deux forces qui n'aient pas de résultante unique. Car les considérations précédentes seraient applicables séparément à chacune de ces deux forces. Même dans cette hypothèse, elles seraient donc encore suffisantes.

Les deux démonstrations que nous venons de donner s'appliquent au reste à des élémens de grandeurs quelconques, en décomposant ceux-ci en des assemblages de courans égaux à leur commune mesure ; et à des élémens d'intensités quelconques, en se rappelant qu'un courant, dont l'intensité serait, par exemple, 3, ne ferait que remplacer 3 courans, dont l'intensité serait égale à l'unité. Enfin il n'est pas nécessaire que les deux courans, dans le premier cas, aillent à la rencontre l'un de l'autre ; que dans le second, ils aillent dans le même sens, puisque, en renversant la direction de l'un de ces courans, la force produite change seulement de signe. On doit donc regarder le problème comme complètement résolu dans ces deux circonstances particulières.

Pour traiter le cas général, il est nécessaire de faire voir auparavant *qu'une portion infiniment petite de courant électrique n'exerce aucune action sur une autre portion infiniment petite d'un courant qui passe dans un plan perpendiculaire au milieu de la première.*

Soit, en effet, l'élément AB situé dans le plan MN (fig. 10) ; concevons sur une perpendiculaire mOn à ce plan, et ayant son pied en O, deux élémens mm',

nn' allant à la rencontre l'un de l'autre, et de telle sorte que $m'o = on'$, $mm' = nn'$.

On se rappelle que M. Ampère a prouvé, par l'expérience, que deux élémens voltaïques exercent l'un sur l'autre une action alternative s'ils s'approchent ou s'écartent à la fois du pied de la perpendiculaire commune, et une action répulsive, si l'un va en s'en approchant quand l'autre s'en écarte. Or, si les élémens mm' et AB tendent, par exemple, vers le pied de leur commune perpendiculaire, il en sera de même pour les élémens nn' et AB. En supposant que les deux courans mm', nn' aient, en outre, la même intensité, il est évident qu'ils exerceront sur AB deux actions égales et de même signe; que si maintenant ils viennent à se mouvoir uniformément sur mOn, en allant à la rencontre l'un de l'autre, et qu'après être arrivés en O ils dépassent ce point, les deux actions ne cesseront pas d'être égales et de signes semblables, en sorte qu'il en doit être ainsi au moment de leur passage, lorsque leurs milieux coïncident avec le point o; mais alors il est de toute évidence que les deux actions, si elles existaient, seraient égales et de signes contraires. Chacune d'elles en particulier est donc nulle, ce qu'il fallait démontrer.

On pourrait dire simplement que si l'on fait mouvoir l'élément nn' le long de la droite mOn, l'action aura un signe différent, selon qu'il se trouvera au-dessus ou au-dessous du point O: elle doit donc, au moment du passage, devenir nulle ou infinie; et l'on voit sur-le-champ que la première supposition est seule admissible.

Toutes ces démonstrations étant indépendantes du fait général que nous voulons établir, il nous est permis,

sans tourner dans un cercle vicieux, de nous appuyer sur le lemme précédent dont on déduit ce corollaire utile *que si l'on avait à considérer deux élémens situés dans le même plan, et que l'un d'eux se trouvât sur la perpendiculaire élevée au milieu de l'autre, l'action réciproque de ces deux élémens serait nulle.*

Soient donc maintenant deux élémens quelconques mm', nn'. (Fig. 11.)

Par l'un d'eux, mm', par exemple, et la droite II', qui les joint, je fais passer un plan sur lequel je projette en pp' l'élément nn', et je substitue à cet élément le contour polygonal $npp'n'$ terminé aux mêmes extrémités. Les deux portions égales np, $n'p'$ peuvent être censées agir en I', suivant la même droite perpendiculaire au plan mII'; et par le lemme précédent leur action sur mm' est nulle. Il ne reste donc à considérer que les deux élémens mm', pp' situés dans un même plan. (Fig. 12.)

Des points m, m', p, p' j'abaisse sur II' quatre nouvelles perpendiculaires, de manière à substituer aux deux élémens les contours polygonaux $mkk'm'$, $pss'p'$. Il y a quatre actions à considérer.

Or, 1° les portions mk, $m'k'$ sont sans action par le lemme ci-dessus démontré, sur la portion ss' qui leur est perpendiculaire; 2° il en est de même des courans ps, $p's'$ relativement à kk'; 3° les élémens ss', kk' dirigés suivant la même droite, ont une action dirigée aussi suivant cette droite; 4° enfin mk, $m'k'$ exercent sur ps, $p's'$ une action dirigée suivant II', puisque les deux premiers élémens d'un côté, les deux derniers de l'autre peuvent être censés agir en I, I' suivant la même droite; et que dès-lors on rentre dans le cas de deux

élemens parallèles entre eux et à angle droit sur la ligne qui les joint.

Donc, enfin, dans tous les cas, *l'action mutuelle de deux élémens voltaïques est dirigée suivant la droite qui joint leurs milieux.*

Il est essentiel d'observer que cette démonstration est absolument indispensable. En effet, du principe de l'égalité de la réaction, il résulte bien que la force avec laquelle le premier élément sollicite le second, et celle avec laquelle le second sollicite le premier, sont deux forces égales et directement opposées; mais leur commune direction n'en est pas pour cela plus connue. Ce que nous venons de dire est si vrai, que l'action d'une molécule aimantée sur un élément de courant ne se produit pas suivant la droite qui unit ces deux corps.

Un seul cas se présente où la question serait immédiatement décidée. C'est celui où l'on saurait que la force électro-dynamique est une force élémentaire, mais comment démontrer un pareil fait? D'ailleurs, est-il bien probable qu'il soit exact? N'est-il pas naturel d'admettre qu'une force élémentaire doit être fonction de la simple distance? Telle est au moins l'opinion de plusieurs physiciens; et M. Ampère lui-même a cherché à faire voir comment, dans l'hypothèse des deux fluides électriques, on pouvait espérer de ramener la force électro-dynamique à de tels élémens.

Extrait *d'une Lettre de M.* Berzelius *à M.* Dulong, *concernant la découverte d'une nouvelle terre.*

« Je viens de découvrir une nouvelle terre qui possède presque toutes les propriétés de celle qui portait le nom de *thorine*, et qu'on a reconnue n'être qu'un phosphate d'yttria. C'est à cause de cette grande analogie que j'ai conservé le nom de *thorine* à cette nouvelle substance. Cette terre est blanche, irréductible par le charbon et le potassium. Après avoir été fortement calcinée, elle n'est plus attaquée par les acides excepté par l'acide sulfurique concentré, même après avoir été traitée par les alcalis caustiques.

« Le sulfate de thorine est très-soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau bouillante, de sorte qu'on peut le débarrasser de plusieurs autres sels en lavant le mélange à l'eau bouillante. La thorine se dissout très-bien dans le carbonate d'ammoniaque. L'élévation de température détermine la précipitation d'une partie de la terre; mais, par le refroidissement, le précipité disparaît. Tous les sels de thorine ont une saveur astringente très-pure, presque comme celle du tannin. Le chlorure de thorium, traité par le potassium, se décompose avec une triple déflagration. Il en résulte une poudre métallique grise qui ne décompose plus l'eau, mais qui, au-dessus de la température rouge, brûle avec un éclat qui égale presque celui du phosphore dans l'oxigène. Cependant le thorium est faiblement attaqué par les acides nitrique et sulfurique. L'acide hydrochlorique, au contraire, le dissout avec une vive efferves-

cence. La thorine, ou oxide de thorium, contient 11,8 d'oxigène ; son poids spécifique est de 9,4.

« Le thorium existe dans un nouveau minéral qui a a été trouvé en fort petite quantité, à Brévig en Norwège. »

Extrait *d'une Lettre de M.* Kupffer *à M.* Arago, *concernant la composition de l'atmosphère à Kazan.*

« Les observations que j'ai entreprises ici sur la composition de l'atmosphère pourront servir de complément à celles qui déjà ont été faites dans tant de lieux différens, et dont il résulte que, malgré la diversité des climats et de la culture, la proportion des deux principes constituans de l'air est la même partout. Dans l'Europe civilisée, on pouvait prévoir que la différence la plus légère à cet égard serait bientôt anéantie par les mélanges que des portions d'air, qui ne sont éloignées les unes des autres que de quelques centaines de lieues, doivent éprouver par l'effet des vents ; mais Kazan, qui est entouré, d'un côté, d'un pays peu cultivé, de l'autre, des steppes et des forêts immenses de la Sibérie, où la végétation est sans vie la plus grande partie de l'année, pourrait avoir une atmosphère un peu différente de celle du reste de l'Europe. Je me suis servi de l'eudiomètre de Volta ; 198 parties d'air atmosphérique, mêlées avec 99 parties de gaz hydrogène, m'ont donné constamment 171 à 172 parties, après la détonnation ; ce qui donne 21,0 à 21,2 d'oxigène sur 100 par-

ties d'air atmosphérique. J'ai mis le plus grand soin à travailler toujours à la même température et à la même pression, de sorte qu'il n'y avait pas de correction à faire à cet égard. Les gaz étaient saturés d'humidité; car je travaillais sur de l'eau. »

Extrait *d'un Mémoire sur les causes de la diffraction.*

Par M. Haldat.

(L'extrait a été rédigé par l'auteur lui-même.)

Les phénomènes de la diffraction, dont l'examen a fourni, dans ces derniers temps, des argumens si puissans contre l'hypothèse de Newton, et ramené les physiciens vers l'opinion de Descartes, ont semblé à M. Haldat n'avoir pas été suffisamment discutés par rapport aux circonstances qui peuvent les modifier et en éclairer la cause. C'est sous ce point de vue qu'il a tenté un grand nombre d'expériences dans lesquelles les corps qui produisent la diffraction, et qu'il nomme *diffringens*, ont été soumis à l'action des agens les plus propres à les modifier; et comme la force attractive est la propriété de laquelle les Newtoniens ont fait dépendre la diffraction, il a mis en jeu dans ses essais tous les agens les plus capables de l'altérer. Après s'être assuré que, comme l'avaient annoncé plusieurs expérimentateurs, ce phénomène n'était modifié ni par la densité, ni par la nature chimique des corps, il a tourné

ses vues vers les plus grands pouvoirs de la nature : le calorique, l'électricité, le magnétisme, les courans électro-chimiques, enfin l'affinité si puissante pour modifier la force attractive, ont été successivement et par fois même concurremment employés à modifier l'état des corps, pendant qu'ils exerçaient sur les rayons lumineux l'influence par laquelle est produite la diffraction, sans que les phénomènes qui la caractérisent aient éprouvé aucune altération sensible. Ainsi des fils métalliques, des lames diffringentes de fer, de cuivre, d'argent, ont été chauffés jusqu'au rouge-blanc et refroidis jusqu'à — 10°, sans que les bandes colorées, produites par leur action sur les rayons lumineux, aient présenté de différence appréciable avec celles que produisent les mêmes corps à la température moyenne de l'atmosphère.

Des fils de lames diffringentes ont été parcourus par des courans de l'électricité ordinaire, par de violentes décharges de batteries puissantes, par des courans électro-chimiques assez énergiques pour les rougir et les fondre. On a employé des courans mus dans la même direction ou dans des directions opposées ; on a reçu le trait de lumière sur les biseaux de lames diffringentes dont on avait armé un aimant très-puissant, sans que les phénomènes aient éprouvé aucune altération appréciable. Les traits de lumière ont même été, avant leur arrivée sur les lames ou les fils diffringens, traversés par des traits de flamme très-vifs, par des courans ou des décharges électriques puissantes, sans qu'aucun changement se soit manifesté dans les franges et autres phénomènes de la diffraction. Les bandes

obscures, dans l'ombre des fils déliés, sont demeurées de même invariables pour leur intensité ou leur dimension.

D'après ces expériences, M. Haldat pense que l'explication de la diffraction, fondée sur l'influence de la force attractive ou sur l'existence de certaines atmosphères autrefois attribuées aux corps, ne peut obtenir l'assentiment des savans lorsque cette force attractive et les atmosphères, soumises à l'action des agens si propres à les altérer, n'ont produit aucun changement dans les phénomènes. Ces faits sans doute n'établissent pas directement le système des ondulations, mais ils y conduisent en ruinant la seule explication qui pouvait lui être opposée. L'auteur, au reste, ne se dissimule pas les difficultés qui naissent aussi de ces expériences relativement à la théorie des ondulations, et il se demande comment les mouvemens des ondes lumineuses, qui doivent être si régulières, ne sont pas troublés par des écoulemens de fluides subtils qui les choquent dans leur marche. Il remet la solution de ces questions à l'époque où la science aura pénétré la nature intime de ces agens, qui ne nous sont connus que par leurs effets.

Notice *sur l'oxisulfure de zinc qui se forme dans les usines de Freyberg.*

Par M. Charles Kersten de Freyberg.

On traite, dans les demi-hauts fourneaux des environs de Freyberg, dans l'opération dite fonte crue ou de

concentration (Roharbeit), plusieurs sulfures, et principalement le sulfure de fer et le sulfure de zinc, avec leurs gangues, pour en extraire l'argent. Dans ces opérations, il se dépose, contre les parois du fourneau aux environs de la tuyère, des crasses dites *ofenbrüche*, dont la couleur est presque toujours jaune-blanchâtre ou d'un brun plus ou moins foncé. Les crasses jaunes ont un éclat adamantin, sont cassantes et ont la texture lamelleuse. Quelquefois elles se présentent sous la forme de prismes hexagonaux, transparens, creux et longs de 6 à 8 lignes, et se trouvent au milieu de géodes plus ou moins profondes.

M'étant procuré des cristaux bien beaux et bien isolés, j'en ai fait l'analyse avec le plus grand soin, et j'ai trouvé qu'ils étaient formés de

4 atomes sulfure de zinc ;
1 atome oxide de zinc.

J'ai aussi analysé d'autres produits trouvés dans les mêmes circonstances, mais dont la cristallisation était imparfaite et confuse. J'y ai trouvé les mêmes élémens, mais dans des rapports variables et non définis.

La quantité d'oxide de zinc qu'ils contiennent varie de 0,005 à 0,03. Les crasses dont la couleur est brune ou noire renferment du sulfure de fer en grande quantité, et quelquefois des traces de sulfures d'antimoine, de plomb et d'argent. J'ai appliqué plusieurs modes d'analyse à la recherche de la composition de ces produits, mais je me suis aperçu qu'au moyen des acides seuls il était trop difficile de déterminer exactement la quantité de soufre, et j'ai eu recours, d'une part, au

nitrate de potasse, et de l'autre à l'hydrogène. M. Gay-Lussac a bien voulu me laisser faire ces dernières expérisnces dans son laboratoire.

Quand on fait passer du gaz hydrogène sec à travers un tube de verre chauffé au rouge, et dans lequel on a mis l'oxisulfure de zinc, on le voit se décomposer avec une grande facilité; bientôt il se forme de la vapeur d'eau qui se dépose contre les parois froides de l'extrémité du tube. On a facilement le poids de cette eau en lui faisant traverser un tube de verre rempli de chlorure de calcium. Il ne se dégage de l'hydrogène sulfuré que bien long-temps après que l'eau a cessé de se produire. On trouve dans le tube de verre le zinc réduit à l'état métallique. L'acide acétique concentré, qui a bouilli pendant long-temps sur l'oxisulfure de zinc, ne dissout pas l'oxide de zinc; ce qui prouve la combinaison du sulfure métallique avec l'oxide.

Sur *la composition des sels qu'on retire de quelques salines, aux environs d'Irkoutzk, et de l'eau de la mer d'Okhotsk.*

(Extrait d'un Mémoire de M. le docteur Hess, membre-adjoint de l'Académie des Sciences à Saint-Pétersbourg, lu à la séance du $\frac{6}{18}$ mai 1829.)

Le but du Mémoire présenté à l'Académie de Saint-Pétersbourg, par M. le docteur Hess, est de répondre à quelques questions qui ont rapport aux qualités des sels du gouvernement d'Irkoutsk, et qui lui ont été adres-

sées en 1826, par son Excellence M. le Conseiller d'Etat actuel et Chevalier de Zeidler, Gouverneur civil de cette contrée. Il s'agissait de savoir si les déficits considérables de sel qui se manifestaient souvent dans les magasins, devaient être imputés à l'infidélité des officiers à qui ces magasins étaient confiés, ou à la qualité du sel. Les analyses qu'il a faites de tous les sels connus de ce gouvernement, prouvent qu'ils contenaient tous une grande quantité de substances hétérogènes au sel culinaire, qui montait quelqufois jusqu'à un quart, et qu'une grande partie de ces substances hétérogènes étaient des sels déliquescens.

Voici le résultat de ces analyses:

Le sel du magasin d'Okhotsk (1), pris en 1827, comme produit d'une évaporation de deux jours, contenait, sur mille parties :

Sulfate de soude.....	136,0	sels hétérogènes. 224.
Hydrochlorate d'alumine...	62,0	
Hydrochlorate de chaux....	9,4	
Hydrochlorate de magnésie.	16,6	
Sel (hydrochlorate de soude.)	776,0	
	1,000,0.	

ce qui indique que ce sel contient près d'un quart de substances hétérogènes.

Le sel d'Okhotsk, résultant d'une évaporation de deux jours, pour servir d'épreuve, contenait:

(1) C'est l'eau de la mer d'Okhotsk qui fournit ce sel, après avoir été réduite par la gelée.

Sulfate de soude.....	75,5	139,8.
Hydrochlorate de magnésie...	19,5	
Hydrochlorate d'alumine.....	36,0	
Hydrochlorate de chaux.....	8,8	
Sel.....	860,2	
	1,000,0.	

Ce sel contient donc environ la huitième partie de substances hétérogènes.

Le sel d'Ochotsk, provenant d'une évaporation prolongée pendant trois jours, pour servir d'épreuve, contenait:

Sulfate de soude.....	116,4	209,1.
Hydrochlorate d'alumine.....	77,8	
Hydrochlorate de chaux.....	6,6	
Hydrochlorate de magnésie...	8,3	
Sel.....	790,9	
	1,000,0.	

Ce qui fait un cinquième pour les sels hétérogènes.

Du Sel produit par les salines d'Oustkout, sur la rive gauche du Léna.

Après avoir évaporé une petite quantité d'eau douce des sources principales d'eau salée d'Oustkout, le docteur Hess a analysé le sel qu'il avait obtenu, et qui devait donc contenir toute la quantité des sels hétérogènes au sel culinaire, qui se trouvent en dissolution dans cette eau. Il consistait en :

Hydrochlorate d'alumine....	11,69	236,59.
Hydrochlorate de chaux....	38,45	
Hydrochlorate de magnésie...	35,71	
Sulfate de soude.....	125,74	
Sulfate de chaux.....	25,00	
Sel.....	763,41	
	1,000,00.	

Mais, en supposant que le gypse ne se forme en grande partie que pendant l'évaporation, que la solution ne contienne donc la chaux que comme chlorure, et l'acide sulfurique en combinaison avec l'oxide de sodium, il en résulte, pour ce sel, la composition suivante :

Sel	748,41	
Hydrochlorate d'alumine	11,69	251,52.
Hydrochlorate de chaux	52,15	
Hydrochlorate de magnésie	35,71	
Sulfate de soude	152,00	
	1,000,00.	

M. Hess a choisi ensuite le meilleur sel qu'on retire de ces salines ; et voulant savoir la quantité d'humidité qu'il pouvait encore contenir, après avoir passé plusieurs semaines dans l'air de la chambre, il l'a analysé sans le sécher préalablement. 1000 parties contenaient :

Eau	87,0	147,7.
Hydrochlorate d'alumine	4,7	
Hydrochlorate de chaux	11,0	
Hydrochlorate de magnésie	23,8	
Sulfate de soude	21,2	
Sel	849,3	
	1,000,0.	

Mille parties de ce sel bien sec contiennent :

Hydrochlorate d'alumine	8,4	69,6.
Hydrochlorate de chaux	12,0	
Hydrochlorate de magnésie	26,0	
Sulfate de soude	23,2	
Sel	930,4	
	1,000,0.	

Du sel produit par les salines d'Irkoutsk qui se trouvent au bord de l'Angara.

Le docteur Hess a choisi, pour faire cette analyse, le meilleur sel qu'on ait retiré de cette saline pendant l'année 1826. Il consistait en :

Hydrochlorate d'alumine.....	26,0	85,1.
Hydrochlorate de chaux.....	11,0	
Hydrochlorate de magnésie...	20,5	
Sulfate de soude.....	27,6	
Sel.....	914,9	
	1,000,0.	

Du sel produit par les salines de Selenginsk.

Mille parties de ce sel contiennent:

Hydrochlorate d'alumine.....	65,0	252,9.
Hydrochlorate de chaux.....	14,4	
Hydrochlorate de magnésie...	35,5	
Sulfate de soude.....	138,0	
Sel.....	747,1	
	1,000,0.	

L'analyse du sel d'Okhotsk a mené M. Hess à la découverte du chlorure d'aluminium dans l'eau de la mer d'Okhotsk, tandis que cette substance n'a encore été trouvée dans aucune des eaux des autres mers. De toutes ces analyses, l'auteur a conclu que la quantité de la perte des sels, dans les magasins, par cause de déliquescence, devait égaler la quantité des substances déliquescentes qui se trouvèrent dans le sel, et des exemples en grand ont pleinement confirmé ses conclusions, et prouvent,

de plus, que la perte réelle égalait la perte supposée au bout d'une année, et qu'elle la surpassait au bout de deux ans. Par exemple, la perte par déliquescence, pour les salines d'Irkoutsk fut évaluée à 52 poudes (1) sur mille, tandis qu'on n'en admettait ordinairement que 15, et une expérience qui ne peut être sujette à aucun soupçon, a prouvé que dans les magasins des salines d'Irkoutsk, la perte comporta, depuis l'année 1824 jusqu'en 1826, dans l'espace de deux ans, sur 36,415 poudes, 2,648, ce qui fait 72 $\frac{1}{2}$ poudes sur mille; et depuis 1825 jusqu'en 1826, on a trouvé, sur 25,424 $\frac{1}{2}$ poudes, une perte de 1,422 $\frac{1}{2}$ poudes; ce qui fait 56 poudes sur mille.

Outre ce qui vient d'être rapporté, l'auteur a tâché de vérifier les résultats de l'analyse par la synthèse; il a donc ajouté à du sel pur les substances hétérogènes découvertes par l'analyse, et la déliquescence de ces composés, a égalé celle qu'il avait observée pour les sels qui avaient servi à ses analyses.

Outre cela, il a calculé que la quantité de substances nuisibles à la santé que contenaient ces sels était si grande, que chaque individu en consommait 18 grains par jour. Il met au nombre de ces substances les chlorures de chaux, de magnésie et d'alumine : il croit pouvoir en conclure qu'une grande partie des maladies scorbutiques qui règnent dans cette contrée, ont pour cause cette constitution des sels, d'autant plus que les Mongols, qui n'en font point usage, sont exempts de ces maladies.

---

(1) Un poude fait 40 livres de Russie.

Il propose ensuite plusieurs moyens, déjà usités, pour améliorer ces sels, et un moyen inconnu jusqu'à présent, qui est une décomposition chimique. Il termine enfin ce Mémoire par un point qui ne mérite pas moins d'attention que les précédens; c'est le moyen de se servir d'un aréomètre d'une construction particulière pour déterminer le degré de pureté des sels, vu que le gouvernement n'a possédé jusqu'à présent aucun critère pratique, excepté les qualités extérieures, qui précisément, dans ce cas, ne suffisent point.

(Extrait communiqué par M. Kupffer.)

Note *sur une substance cristalline recueillie dans une huile essentielle de citron, qui était restée long-temps exposée au contact de l'air.*

Par M. Boissenot.

De l'huile essentielle de citron, d'une odeur franche, d'une saveur suave, et présentant tous les caractères d'une huile essentielle pure, a été abandonnée au contact de l'air pendant l'espace de deux années, à la température uniforme et moyenne d'une cave. Elle était placée dans un flacon bouché seulement d'un liége, qu'on avait soin d'enlever de temps à autre pour renouveler l'air.

Au bout d'un an environ, on remarquait à la partie inférieure du bouchon une réunion de petits cristaux transparens; mais leur quantité était tellement faible, qu'il me fut impossible de les recueillir.

Au bout d'une seconde année d'exposition à l'air, l'huile essentielle de citron était devenue très-épaisse;

son odeur n'était plus la même, et sa saveur, d'abord suave, était devenue âcre et piquante : une partie fut soumise à la distillation. Pendant toute la durée de l'opération, et surtout vers la fin, il se produisit un liquide aqueux, acide, à la surface duquel venait se rassembler une huile essentielle également acide et de couleur ambrée. Il resta dans la cornue une espèce de matière résineuse.

Le liquide aqueux, saturé par la potasse, fournit, par l'évaporation, un sel déliquescent, doué de toutes les propriétés qui caractérisent l'acétate de potasse, et dont l'acide sulfurique dégageait des vapeurs faciles à reconnaître pour des vapeurs d'acide acétique, quoique son odeur fût accompagnée d'une odeur particulière : en même temps, le liquide prenait une teinte rougeâtre, ainsi que cela avait eu lieu avec le produit de la distillation d'huile essentielle de térébenthine. Exposé à une température de 7 à 8° au-dessus de zéro, ce liquide aqueux laissa déposer, au bout de quelques jours, des cristaux qui furent séparés par décantation. Ces cristaux, semblables en apparence à ceux qu'on avait primitivement observés à la base du bouchon, étaient parfaitement incolores, transparens, brillans, et m'ont paru présenter la forme de prismes. Leur odeur était faible, mais leur saveur était âcre et piquante.

Soumis à l'action de la chaleur, ils se sont fondus entre 43° et 45°, et se sont volatilisés à une température supérieure à celle de l'eau bouillante; en disposant l'opération de manière à recueillir les vapeurs, elles venaient se condenser dans le récipient sous forme de gouttelettes,

et, par un entier refroidissement, se prenaient en masse cristalline composée de cristaux aiguillés.

Projetés sur des charbons ardens, ils se sont volatilisés sans s'enflammer. Projetés dans un creuset rouge que l'on recouvrait d'une cloche, ils se sont décomposés en partie, et la portion non décomposée est venue s'attacher aux parois de la cloche.

L'eau froide ne paraît pas les dissoudre; l'eau bouillante, au contraire, les dissout en si grande proportion, que la solution se prend en masse par le refroidissement.

L'alcool, l'éther, même à froid, les dissolvent aussi avec facilité; et ces dissolutions alcooliques et éthérées, de même que la dissolution aqueuse ne manifestent aucun signe d'alcalinité ou d'acidité avec les réactifs colorés.

Mis en contact avec l'acide nitrique concentré, ces mêmes cristaux se dissolvent à la température ordinaire, sans paraître éprouver d'altération. En élevant la température, ils se décomposent en produisant d'abondantes vapeurs rutilantes, sans toutefois qu'il se forme d'acide oxalique.

L'acide hydrochlorique en opère également la dissolution à froid, avec cela de singulier, que la dissolution se trouble par l'action d'une chaleur inférieure à celle de l'eau bouillante, pour devenir transparente en se refroidissant.

L'acide acétique dissout facilement aussi ces cristaux, tandis que les dissolutions de potasse et de soude, d'ammoniaque, ne paraissent les dissoudre qu'à raison de l'eau qu'elles contiennent.

L'huile essentielle de citron pure n'a pas d'action sur eux; ce qui prouve qu'ils se forment en même temps

que l'acide acétique dans celles de ces huiles qu'on abandonne au contact de l'air, et qu'ils ne peuvent rester dissous qu'à la faveur de cet acide acétique qui les accompagne.

La portion d'huile volatile acide provenant de la distillation a été soumise à des lavages répétés, dans le but d'enlever l'acide; mais on n'a pu le séparer complètement, et l'on a été obligé, pour y parvenir, de la traiter d'abord par l'alcool, puis de précipiter par l'eau la dissolution aqueuse. La portion d'huile, privée d'acide, était d'un jaune d'ambre, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et piquante. Les eaux de lavage ayant été réunies et évaporées à la température de 36 à 40°, elles ont fourni des cristaux semblables à ceux que l'on a précédemment décrits.

Pour reconnaître si cette matière cristalline était bien le résultat de l'action de l'air, et non pas celui de la chaleur sur l'huile volatile de citron, j'ai exposé de nouveau à l'action de l'air de l'huile volatile de la distillation parfaitement privée d'acide. Au bout de trois mois, elle est devenue épaisse, acide; et, après avoir été traitée par l'alcool et l'eau, comme il est dit ci-dessus, elle a fourni des cristaux semblables à ceux que nous venons d'examiner.

L'essence de cédrat, l'essence de bergamotte, placées dans les mêmes circonstances que l'huile essentielle de citron, donnent naissance à des matières cristallines, dont les propriétés sont semblables. Plusieurs autres huiles m'ont également fourni des matières analogues, mais diversement fusibles et solubles; de sorte que je crois pouvoir annoncer que la plupart des huiles vola-

tiles sont dans le même cas, c'est-à-dire, produisent, par suite de l'exposition au contact de l'air, de l'acide acétique et des matières cristallines analogues, quoique leur fusibilité et leur solubilité différentes ne permettent pas de considérer ces matières comme étant parfai tement identiques.

(*Journ. de Pharm.*, tom. xv, pag. 324.)

Note *sur quelques expériences concernant la torpille.*

Par Sir Humphry Davy.

(Extrait des *Transactions philosophiques*, pour 1829.)

Parmi les recherches variées, auxquelles les différens modes de production et d'action de l'électricité ont été soumis, je trouve surprenant que l'électricité des animaux vivans n'ait pas fixé davantage l'attention, tant à cause de son importance pour la physiologie, qu'à raison de ses rapports généraux avec la science électro-chimique.

En lisant le récit des expériences de Walsh, il est impossible de n'être pas frappé de quelques particularités qu'offre l'électricité développée par les organes de la torpille et du gymnote; telles que son impuissance à se décharger à travers l'air, et la faiblesse des effets d'ignition produits par les chocs les plus violens. Et quoique M. Cavendish, avec sa sagacité ordinaire, ait comparé cette action à celle d'une batterie faiblement chargée, contenant une grande abondance de fluide à

une tension très-basse ; cependant les circonstances que je viens de rappeler ne sont pas entièrement en harmonie avec cette explication.

Lorsque Volta eut découvert son admirable pile, il s'imagina avoir construit un appareil parfaitement semblable à l'organe du gymnote et de la torpille : et quiconque a ressenti les commotions produites par l'électromoteur naturel et par l'électromoteur artificiel doit être convaincu de leur stricte analogie, du moins en ce qui concerne la sensation excitée. Après la découverte du pouvoir chimique de l'appareil de Volta, je fus désireux de m'assurer si cette propriété de l'instrument appartenait aussi à l'organe des animaux vivans, et me trouvant, en 1814 et 1815, sur les côtes de la Méditerranée, je profitai des facilités qui s'offraient à moi pour ce genre de recherches. M'étant procuré dans la baie de Naples, en mai 1815, deux petites torpilles vivantes, je fis passer les décharges à travers un fil d'argent, dont les extrémités plongeaient dans de l'eau, sans pouvoir découvrir les moindres traces de décomposition du liquide. Je répétai cette expérience à Mola di Gaëta avec un circuit dans lequel le fil d'argent ne touchait le liquide que par la moindre surface possible, et où ce liquide, complétant le circuit, était un bon conducteur, tel que les solutions de potasse, l'acide sulfurique. Cette fois, le résultat fut aussi complètement négatif que la première.

M'étant procuré une plus grande torpille à Rimini, en juin de la même année, je répétai encore ces expériences, en y apportant toutes les précautions imaginables, et avec un résultat tout pareil. En même temps

je fis passer la décharge à travers un circuit très-court, complété, dans l'étendue d'un quart de pouce, par un fil d'argent extrêmement fin, tiré par feu M. Cavendish pour servir à un micromètre, et qui avait moins de $\frac{1}{1000}$me de pouce de diamètre. Aucune ignition ne se manifesta. D'après ces expériences, il me parut que la comparaison de l'organe de la torpille avec une batterie faiblement chargée et dont les surfaces électrisées seraient de mauvais conducteurs, tels que l'eau, était plus exacte que son assimilation à la pile. Mais quand je fis part de mes recherches à Volta, avec qui je passai, cet été, quelque temps à Milan, il me montra une forme de cet appareil, qui lui paraissait remplir toutes les conditions de l'organe de la torpille : c'était une pile dont le liquide était très-mauvais conducteur, comme le miel ou un sirop de sucre concentré, qui demandait un certain temps pour se charger et ne décomposait pas l'eau, quoique, une fois chargée, elle donnât de faibles commotions.

L'action de l'électricité voltaïque sur l'aiguille aimantée, découverte par OErsted, me fit désirer d'essayer si l'électricité des animaux vivans possédait le même pouvoir. Après avoir plusieurs fois essayé vainement de me procurer des torpilles suffisamment fortes et vigoureuses pour donner de vives commotions, je dus, en octobre de cette année, à l'assistance de Mr G. During, consul d'Angleterre à Trieste, d'en obtenir deux récemment prises et bien vivantes, l'une longue d'un pied, l'autre plus petite. Je fis passer les décharges de la plus grande bien des fois à travers le circuit d'un multiplicateur extrêmement sensible, de la même es-

pèce, mais plus délicat que celui dont j'ai donné la description dans mon dernier Mémoire sur les phénomènes électro-chimiques, que la Société royale m'a fait l'honneur d'insérer dans ses *Transactions*, pour 1826. Je n'aperçus pas la moindre déviation, le moindre effet sur l'aiguille aimantée. Je m'assurai cependant que la communication était bien établie, en me plaçant moi-même plusieurs fois dans le circuit. Pour cela, je prenais d'une main trempée dans de l'eau salée la spatule d'argent avec laquelle on excitait la décharge, et, de l'autre main également humide, le fil lié au multiplicateur. Les décharges, qui passaient ainsi à travers ses spires, étaient assez fortes pour être ressenties dans les coudes, quelquefois même dans les épaules.

On peut expliquer les résultats négatifs, en supposant que le mouvement de l'électricité dans l'organe de la torpille, se fait dans un temps inappréciable, et qu'il faut un courant continu de quelque durée pour faire dévier l'aiguille aimantée. Je trouvai, en effet, que le multiplicateur était également insensible à une faible décharge d'une bouteille de Leyde (1); tandis qu'il était instantanément et fortement influencé par un courant continu provenant des plus petites surfaces et des couples les moins énergiques, pourvu qu'il y eût quelque action chimique développée. Deux élémens zinc, argent et papier imprégné d'eau et de sel, faisaient dévier

---

(1) On sait que M. Colladon a obtenu des déviations fort grandes en isolant parfaitement les spires d'un multiplicateur très-sensible, et soutirant par une pointe la charge d'une batterie. (*Note du Traducteur.*)

l'aiguille de plusieurs degrés, quoique les plaques de zinc n'eussent que $\frac{1}{8}$me de pouce de diamètre. (1)

Il serait désirable que ces recherches fussent poursuivies avec le gymnote, dont le pouvoir électrique est bien plus énergique que celui de la torpille; mais si l'on peut déjà en tirer quelqu'induction, elles semblent montrer une plus grande analogie entre l'électricité ordinaire et l'électricité animale qu'entre celle-ci et l'électricité voltaïque. Cependant je regarde comme plus probable que l'on trouvera que l'électricité animale est une espèce d'électricité particulière et distincte.

L'électricité ordinaire est excitée sur les corps non conducteurs et facilement transmise par les substances parfaitement ou imparfaitement conductrices. L'électricité voltaïque est développée par des combinaisons de conducteurs parfaits et imparfaits; elle n'est transmise que par les conducteurs parfaits ou ceux qui en approchent le plus.

Le magnétisme, s'il est une forme de l'électricité, appartient seulement aux conducteurs parfaits, et dans ses modifications, à une classe particulière de ces derniers corps.

L'électricité animale réside seulement dans les conducteurs imparfaits qui forment les organes des animaux vivans, et son objet, dans l'économie de la nature, est d'agir sur les animaux vivans.

On peut établir des distinctions en poursuivant l'examen des propriétés de l'électricité dans ces différentes classes de phénomènes; mais il est presqu'impossible

---

(1) Quand on assimile les secousses produites par les poissons électriques aux décharges d'une bouteille de Leyde, on doit s'attendre à ne pas obtenir, en les transmettant par un multiplicateur ordinaire, de déviations de l'aiguille aimantée. Mais il est probable que l'on réussirait, soit à altérer l'aimantation de cette aiguille, soit à aimanter une aiguille d'acier qui n'aurait pas d'aimantation préalable, comme M. Arago l'a fait avec une bouteille de Leyde. C'est ce qu'il s'était proposé d'essayer, il y a plusieurs années, lorsqu'un gymnote vivant fut apporté à Paris. Il ne put donner suite à ce projet d'expérience, parce que l'animal périt bientôt après par un accident. (*Note du Traducteur.*)

de ne pas être frappé d'une autre considération qu'offre ce sujet. L'organe de la torpille dépend, quant à son action, de la volonté de l'animal. John Hunter a fait voir avec quelle abondance il est muni de nerfs. En examinant la structure en filets de l'organe, je n'ai jamais pu parvenir à découvrir des arrangemens de conducteurs divers, semblables à ceux des piles galvaniques, et il ne paraît pas improbable que la communication dépende de quelque propriété développée par l'action des nerfs.

Essayer de raisonner sur un phénomène de cette nature, en le supposant dû à un fluide spécifique, serait peine perdue.

Si peu que nous connaissions la nature des actions électriques, nous sommes encore bien plus ignorans quant à la nature des fonctions des nerfs. Il semble toutefois qu'il y ait un rayon de lumière à suivre dans les particularités qu'offre l'électricité animale, sa connexion avec un système nerveux aussi développé, sa dépendance de la volonté de l'animal, et l'instantanéité de sa transmission. Ces indices, suivis par un expérimentateur capable de les étudier, peuvent conduire à des résultats importans pour la physiologie.

Le mauvais état de ma santé pourra, je le crains, m'empêcher de poursuivre ce sujet avec l'attention dont il semble digne, et je communique ces essais imparfaits à la Société royale, dans l'espérance qu'ils pourront mener à des recherches plus étendues et plus approfondies.

24 octobre 1828. Lubiana, Illyrie.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Août* 1829.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	761,34	+17,0	67	761,50	+19,2	53	761,45	+20,5	47	763,04	+14,0	66	+20,5	+11,7	Nuageux.	N. O.
2	764,25	+19,1	62	764,14	+19 8	53	764,07	+20,5	50	763,60	+15,2	73	+20,9	+ 9,0	Voilé.	O
3	762,50	+22,2	58	761,22	+23,7	49	760 04	+23,7	49	757,52	+18,0	65	+23,7	+10,5	Quelques éclaircies.	S.
4	755,40	+17,8	78	755,12	+19,8	62	754,74	+20,0	58	754,40	+14,8	65	+20,5	+14,4	Grands nuages.	O. assez fort.
5	753,78	+16,7	71	754,64	+17,7	72	755,60	+17,6	70	757,85	+14,5	78	+17,7	+13,2	Couvert.	O. fort
6	759,70	+15,3	82	759,50	+19,5	71	759,06	+20,3	69	759,25	+16 5	73	+20,3	+12,0	Couvert.	O.
7	760,40	+19,2	74	760,90	+20,5	72	760,55	+22,5	68	760,64	+18,7	72	+23,0	+15,2	Couvert.	S. S. E.
8	762,00	+23,0	69	761,85	+22,0	67	761,10	+23,8	63	761,85	+20,5	70	+24,5	+17,0	Couvert.	O. N. O.
9	760,67	+21,0	71	760,13	+24,5	62	758,80	+25,6	60	758,15	+18,5	77	+25,6	+15,7	Eclaircies.	O
10	756,30	+23,8	63	755,60	+26,3	60	754,95	+26,5	60	756,00	+18,0	82	+26,5	+14,0	Nuageux.	S. O.
11	759,54	+17,7	77	759.70	+20,4	67	759,26	+21,0	59	760,30	+18,0	64	+21,4	+14,0	Nuageux.	O. N. O.
12	759,56	+22,3	64	758 70	+25,5	50	757,28	+25,2	50	755,94	+20,0	64	+25,5	+15,0	Nuageux.	S.
13	753,04	+24,0	74	752,60	+26,7	65	751,30	+27,0	65	750,52	+21,3	70	+27,5	+18,5	Eclaircies.	S.
14	747,12	+21,5	74	745,75	+21,8	71	743,65	+19,0	69	745,20	+15,8	81	+21,8	+15,8	Pluie.	S.
15	744,83	+19,5	77	747,56	+15,5	80	749,44	+16,5	77	751,27	+23,7	80	+26,5	+12,5	Couvert, pluie.	O. très-fort.
16	752,32	+14,0	84	755,60	+17,0	68	757,02	+15,0	68	760,00	+12,0	82	+17,0	+10,0	Eclaircies.	N. O.
17	762,23	+16,5	68	762,00	+18,5	64	761,78	+19 2	58	761,37	+13,7	74	+19,2	+ 8,2	Petites éclaircies.	O.
18	757,60	+18,3	70	756,17	+23,5	57	755,06	+21,3	54	753,85	+16,9	67	+23,5	+ 8,9	Très-nuageux.	S
19	750,02	+16,2	87	749,45	+18,5	87	748,20	+21,0	82	747,10	+17,2	77	+21,0	+16,2	Couvert, pluie.	S. O. fort.
20	744,72	+17,5	74	744.40	+20,8	67	745,20	+19,8	62	747,96	+14,8	84	+20,8	+13,0	Nuageux.	O. très-fort.
21	753,83	+17,0	72	754,57	+20,4	57	755,67	+17,2	62	757,47	+11,7	73	+20,4	+10,7	Eclaircies.	O.
22	758,45	+19,0	66	757,53	+21.1	60	756,40	+20,5	56	755,25	+14,3	75	+21,1	+ 9,5	Voilé et nuageux.	S O.
23	752,63	+18,2	77	751,90	+21,7	73	750,88	+23,5	70	750,00	+18,7	87	+23,5	+12,2	Couvert	S. O.
24	745,63	+17,8	88	746,25	+20,3	70	747,16	+18,1	77	752,42	+12,5	72	+20,3	+11,8	Très-couvert.	S. O. très-fort.
25	758,10	+17,0	69	758,60	+19,5	60	759,14	+18,7	57	760,96	+12,5	73	+19,5	+11,0	Très-nuageux.	O.
26	760,96	+18,1	74	759,44	+21,0	63	758,16	+21,5	57	755,20	+16,3	78	+21,5	+10,0	Nuageux.	S.
27	752,65	+18.7	74	752,90	+19,9	60	752,34	+19,4	55	752,20	+12,2	80	+19 9	+11,2	Voilé.	S. O.
28	748,63	+14,5	81	748,76	+17,3	73	749,03	+14,8	75	750,40	+11,8	80	+17,3	+11,8	Couvert.	O. S. O.
29	750,03	+15 7	72	751,30	+17,6	75	753,12	+18,2	73	756,88	+14,5	85	+18,2	+12,2	Petites éclaircies.	S.
30	758,40	+15,3	80	758,10	+18,5	70	758,00	+17,3	72	758,60	+12,8	86	+18,5	+12,5	Couvert.	N. O.
31	756,03	+14,4	83	755,12	+17,5	74	753,60	+14,5	85	753,60	+14,0	88	+17,5	+11,7	Couvert.	N. O.
1	759,63	+19,5	70	759,46	+21,3	62	759,04	+22 1	59	759,24	+16,9	72	+22,3	+13,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	753,10	+18,8	75	753,19	+20,8	68	752,82	+20,5	64	753,35	+17,3	74	+22,4	+13 2	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 4,595
3	754,12	+16,9	76	754,04	+19,5	67	753,95	+18,5	67	754,82	+13,8	79	+19,8	+11,3	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 4,250
	755,57	+18,3	74	755,52	+20,5	66	755,23	+20,3	64	755 77	+15,9	75	+21,5	+12,6	Moyennes du mois,	+ 17,0.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

Mémoire sur l'électro-chimie et l'emploi de l'électricité pour opérer des combinaisons; par M. *Becquerel*. Page 5

Mémoire sur l'Acide pectique et la racine de la carotte; par M. *Vauquelin*. 46

Recherches sur la structure des métaux; par M. *Félix Savart*. 61

Analyse de l'arséniate de fer de Loaysa, près Marmato, province de Popayan; par M. *Boussingault*. 75

Nouvelles Recherches sur la chaleur spécifique des gaz; par MM. *Aug. de La Rive* et *F. Marcet*. 78

Réflexions sur le procédé proposé par M. *James Smithson*, pour découvrir de très-petites quantités de sublimé corrosif ou d'un sel mercuriel; par M. *Orfila*. 92

Programme des prix proposés par l'Académie royale des Sciences, pour les années 1830 et 1831. 98

Annonce des prix décernés par l'Académie royale des Sciences, pour l'année 1829. 106

Observations météorologiques du mois de mai 1829. 112

Planche.

Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques; par M. *Dulong*. 113

Lettre de M. Huber-Burnand à M. le professeur Prévost, sur l'écoulement et la pression du sable. 159

Suite du Mémoire sur l'acide indigotique et quelques indigotates; par M. *Buff*. 174

Mémoire concernant les produits obtenus par l'action du chlore sur quelques sels ; par M. *Just. Liebig*. 182
Couleurs que diverses substances communiquent à la flamme du chalumeau ; par M. *Buzengeiger*. 205
Analyse des Séances de l'Académie royale des Sciences. 209
Rapport fait à l'Académie des Sciences, par M. Arago, sur les travaux relatifs aux sciences mathématiques qui ont été exécutés pendant le voyage de la Chevrette. 112
Sur la composition des hydrogènes phosphorés ; par M. *Buff*. 220
Observations météorologiques du mois de juin. 224
Suite du Mémoire sur les produits obtenus par l'action du chlore sur quelques sels ; par M. *Just. Liebig*. 225
Défense de la théorie de Volta relative à la production de l'électricité par le simple contact, contre les objections de M. le professeur *A. de La Rive* ; par le professeur *Pfaff de Kiel*. 236
Mémoire sur l'évaluation des hautes températures ; par M. *J. Prinsep*. 247
Du Pyrophosphate de soude, sel d'une nouvelle espèce, formé par l'action de la chaleur sur le phosphate de soude ; par M. *Th. Clark*. 276
Analyse des Séances de l'Académie royale des Sciences. 290
Notice sur la caverne à ossemens d'Argou, située près de Vingrau ; par MM. *Marcel de Serres* et *Farines*. 297
Nouveau principe immédiat retiré de l'albumine ; par M. *J. P. Couerbe*. 323
Mémoire sur l'acide quinique et ses combinaisons avec les bases salifiables ; par MM. *Henry* fils et *A. Plisson*. 325
Sur l'Acide phosphorique ; par M. *Gay-Lussac*. 331

Sur la décomposition des dissolutions métalliques par les gaz hydrogènes phosphorés ; par M. *H. Rose*. 333
Sur le traitement des minéraux siliceux par les carbonates alcalins. 335
Observations météorologiques du mois de juillet. 336

Sur deux nouveaux phosphates de manganèse et de fer ; par M. *Dufrénoy*. 337
Examen chimique d'une tumeur encéphaloïde ; par MM. *E. A. R. Serres* et *A. Baudrimont*. 346
Du Pouvoir thermo-électrique des métaux ; par M. *Becquerel*. 353
Mémoire sur la réaction de torsion des lames et des verges rigides ; par M. *Félix Savart*. 373
Action de la potasse sur les matières organiques ; par M. *Gay-Lussac*. 398
Sur les Moyens de rendre le platine malléable ; par M. *William Hyde Wollaston*. 403
Sur la Préparation du Palladium ; par M. *Wollaston*. 413
Sur la Préparation de l'Osmium ; par M. *Wollaston*. 414
Démonstration d'un théorême d'électricité dynamique ; par M. *J. Liouville*. 415
Extrait d'une Lettre de M. *Berzelius* à M. *Dulong*, concernant la découverte d'une nouvelle terre. 422
Extrait d'une Lettre de M. *Kupffer* à M. *Arago*, concernant la composition de l'atmosphère à Cazan. 423
Extrait d'un Mémoire sur les causes de la diffraction ; par M. *Haldat*. 424
Notice sur l'oxisulfure de zinc qui se forme dans les usines de Freyberg ; par M. *Charles Kersten*. 426
Sur la composition des sels qu'on retire de quelques salines, aux environs d'Irkoutzk, et de l'eau de la mer d'Okhotsk ; par M. le docteur *Hess*. 428

Note sur une substance cristalline recueillie dans une huile essentielle de citron, qui était restée long-temps exposée au contact de l'air ; par M. *Boissenot*. 434

Note sur quelques expériences concernant la torpille ; par sir *H. Davy*. 438

Observations météorologiques du mois d'août. 444

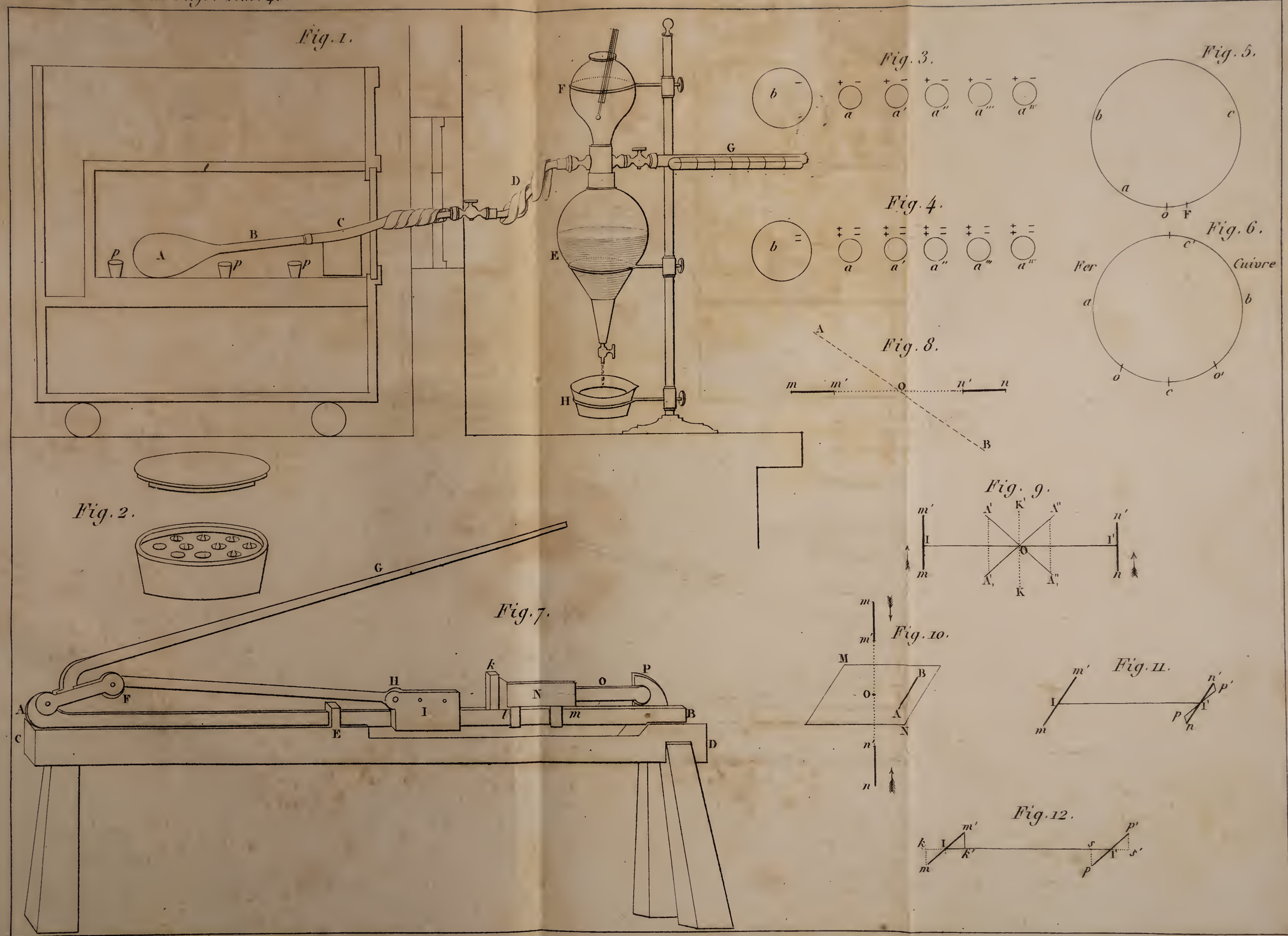
FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-UNIÈME VOLUME.

ERRATA.

Page 198, ligne 2, *au lieu de* sulfure de chlore, *lisez* chlorure de soufre.

Même page, ligne 26, *au lieu de* un corps très-volatil, *lisez* un corps très-peu volatil.

Page 204, ligne 14, *au lieu de* acide hydrosulfurique, *lisez* acide hydrochlorique.



Gravé par Durau.